

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie chimique et de génie biotechnologique

PROPRIÉTÉS ET STRUCTURE DE PHASE DES
MÉLANGES POLYLACTIDE / POLYMÉTHACRYLATE
DE MÉTHYLE RENFORCÉS À L'AIDE DE PARTICULES
MINÉRALES

Thèse de doctorat
Spécialité : génie chimique

Mauricio Fernando GONZALEZ GARZON

Membres du Jury:

Prof. Michel A. HUNEAULT, (directeur de recherche)

Dr. Hongbo LI (évaluateur)

Prof. Saïd ELKOUN (évaluateur)

Prof. Jocelyn VEILLEUX (évaluateur)

Sherbrooke (Québec) Canada

Décembre 2018

À ma famille...

A mis padres por enseñarme el valor del esfuerzo,

A mi abuela†, mi gran maestra siempre presente,

A mi querida Jennifer, mi compañera de mil batallas.

RÉSUMÉ

Au cours des dernières décennies, les plastiques produits à partir de sources biologiques et/ou renouvelables ont suscité un intérêt considérable dans les communautés scientifiques et industrielles. Parmi les bioplastiques actuels, l'acide polylactique ou PLA est sans doute l'un des plus prometteurs. Il présente une meilleure stabilité thermique comparée à d'autres biopolymères, lui permettant d'être mis en forme avec des équipements de fabrication conventionnels. En plus, le PLA a aussi de bonnes propriétés mécaniques, notamment en termes de résistance à la traction et à la flexion comparé à plusieurs polymères conventionnels et une fois hydrolysé, le PLA est complètement biodégradable. Par contre, le PLA possède une faible résistance thermique à cause de sa basse température de transition vitreuse, autour de 60 °C. De plus, la contrepartie de sa biodégradabilité est que le PLA s'hydrolyse rapidement dans des milieux chauds et humides, ce qui restreint son usage pour des applications qui demandent de longues durées de vie. Pour améliorer les performances du PLA, différentes stratégies ont été rapportées dans la littérature. Généralement, le mélange entre polymères est considéré comme une voie efficace pour surmonter les déficiences des polymères car il représente la démarche la plus versatile, rentable et facilement adaptable aux équipements traditionnels. Récemment, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) a fait l'objet d'études concernant son potentiel de former des mélanges miscibles avec le PLA. Cependant, la miscibilité entre le PLA et le PMMA n'a pas fait l'objet d'un fort consensus dans la littérature et des conclusions contradictoires ont été rapportées par différents auteurs.

Dans la première étape du présent projet, l'effet de la capacité à cristalliser du PLA et de sa masse molaire sur la miscibilité du mélange PLA/PMMA a été systématiquement étudié. En particulier, l'attention fut portée sur l'étude de la structure que ce mélange développe lors du malaxage à l'état fondu et de sa transformation en mélange miscible, un aspect non trivial des mélanges polymères. Les résultats obtenus apportent une lumière nouvelle aux apparentes contradictions trouvées dans la littérature quant à la miscibilité du mélange PLA/PMMA, en présentant les conditions de mise en forme nécessaires pour générer une seule phase; ainsi que les conditions qui peuvent mener à la séparation de phase. De plus, le potentiel de ces mélanges du point de vue de l'application est abordé.

Dans une deuxième partie du projet, le mélange miscible PLA/PMMA a été modifié par l'ajout de renforts minéraux afin d'examiner et de maximiser les avantages et la polyvalence du mélange PLA/PMMA. L'argile, le quartz et le carbonate de calcium ont été sélectionnés en considérant leurs différences de morphologie et de nature chimique, ainsi que leur disponibilité et leur faible coût. Les résultats de cette étude ont permis une compréhension plus complète du comportement rhéologique du mélange chargé, de la cristallisation de la phase PLA, de la stabilité thermique, et des avantages potentiels associés à l'ajout de minéraux au mélange PLA/PMMA. A notre connaissance, il s'agit de la première étude qui explore le renforcement de ce mélange à l'aide de renforts minéraux.

Mots clés : poly(acide lactique), polyméthyl méthacrylate, miscibilité, structure de phase, mélanges, charges, renfort minéraux, renforcement.

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je veux remercier mon directeur de recherche, le Prof. Michel Huneault qui m'a donné l'opportunité de travailler à ses côtés tout au long de mon parcours doctoral. Je le remercie également de m'avoir fait confiance. Merci Michel de m'avoir guidé intellectuellement et personnellement à chaque étape de mon parcours. Merci pour ta patience et tes encouragements dans les moments difficiles. Merci pour ton soutien dans mon apprentissage du français, et surtout merci pour cette relation particulière que tu as su établir au sein de ton équipe la « Team Huneault » et qui va bien au-delà de la relation strictement professionnelle

Un gros merci à mon co-directeur non officiel et grand ami personnel, le Dr. Shant Shahbikian. Merci pour ton aide précieuse, tes conseils avisés, et les grands moments que nous avons partagés ensemble, aussi bien dans le cadre professionnel que personnel.

Merci à tous les membres de l'équipe technique du département de génie chimique et du Centre de Caractérisation des Matériaux (CCM). Je tiens aussi à remercier les membres administratifs du département : Louise Chapdelaine, Louise Carbonneau, Sylvie Lebrun et France Auclair. Merci pour votre amabilité, votre disponibilité et l'organisation des magnifiques activités d'intégration. Également, merci à Valérie Labelle et Lewis Estall pour votre soutien technique lors de vos stages avec notre groupe de recherche.

Je remercie aussi l'entreprise American Biltrite de Sherbrooke de m'avoir permis de découvrir le secteur industriel québécois. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée lors des différents travaux réalisés sur vos matériaux et d'avoir mis à ma disposition vos équipements de laboratoire pour compléter une partie de mes résultats.

À mes collègues et amis de la « Team Huneault » pour tous les bons moments vécus ensemble : Edwin, Amirjalal, Sajjad, Arianne, Mohamed et Marc-André. Un remerciement spécial à Thomas et Christian pour votre collaboration et le temps consacré à certaines corrections de mon français.

Au merveilleux groupe d'amis de la « Team Mauricio » pour les pauses café, les loisirs sportifs et sans oublier, bien sûr, les inoubliables moments à découvrir les bières locales : David, Sergio, Graciela, Luc, Iulian, Bea, Isa, Xavier, Esther, Jérémie, Jean-Baptiste et Judith. À vous tous

vi |Remerciements

merci d'avoir été là quand j'avais besoin d'une pause pour me ressourcer et ainsi continuer mon travail.

Ma plus profonde gratitude à mes chers parents, frère et famille. Votre amour et vos encouragements qui m'ont toujours accompagné dans cette aventure malgré la distance.

Finalement, un très grand merci à ma partenaire de vie, conjointe et meilleure amie. Merci à toi Jennifer pour toute ta compréhension, ton soutien et ton amour pendant toutes ces années passées ensemble. Merci de nous avoir permis de rêver ensemble et de construire notre avenir au Québec

A todos, muchas gracias.

TABLE DES MATIÈRES

Résumé.....	iii
Remerciements.....	v
Table des matières	vii
Liste des figures	x
Liste des tableaux	xii
Liste des acronymes.....	xiii
Liste des symboles.....	xv
CHAPITRE 1. Introduction	1
1.1. Mise en contexte	1
1.2. Objectifs de la recherche.....	5
1.3. Organisation du document	6
1.4. Contributions originales.....	7
CHAPITRE 2. Revue de la Littérature	9
2.1. Aperçu sur les bioplastiques	9
2.2. Le polylactide (PLA)	10
2.3. Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	16
2.4. Mélanges polymères	17
2.4.1. Développement de la structure de phase dans les mélanges binaires	21
2.4.2. Méthodes pour caractériser la miscibilité des mélanges	28
2.5. Le mélange PLA/PMMA.....	32
2.6. Charges et renforts	35

CHAPITRE 3. Méthodologie.....	39
3.1. Matériaux	39
3.2. Préparation des mélanges.....	40
3.2.1. Mélanges polymères (sans renfort minéral)	41
3.2.2. Mélanges avec renforts minéraux.....	41
3.3. Méthodes de caractérisation.....	42
3.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	42
3.3.2. Caractérisation rhéologique.....	45
3.3.3. Analyse mécanique dynamique (DMA)	48
3.3.4. Propriétés mécaniques	49
CHAPITRE 4. Propriétés et structure de phase des mélanges PLA/PMMA mis en forme à l'état fondu	51
4.1. Avant-propos	51
4.1.2. Résumé en français.....	52
4.2. Properties and phase structure of melt-processed PLA/PMMA blends	53
4.2.1. Abstract.....	53
4.3. Introduction.....	54
4.4. Experimental.....	58
4.4.1. Materials	58
4.4.2. Processing.....	58
4.4.3. Characterization.....	59
4.5. Results and discussion	60
4.5.1. Melt state rheology	60
4.5.2. Mechanical and thermal resistance.....	64
4.5.3. Phase behavior.....	67

4.6.	Conclusions.....	80
4.7.	Acknowledgements.....	81
CHAPITRE 5. Propriétés des mélanges PLA/PMMA avec des charges minérales		83
5.1.	Avant-propos	83
5.1.2.	Résumé en français.....	84
5.2.	Properties of mineral filled PLA/PMMA blends	85
5.2.1.	Abstract.....	85
5.3.	Introduction.....	86
5.4.	Experimental.....	89
5.4.1.	Materials	89
5.4.2.	Processing.....	89
5.4.3.	Characterization.....	89
5.5.	Results and discussion	91
5.5.1.	Viscoelastic behavior.....	91
5.5.2.	Thermal properties and stability.....	99
5.5.3.	Dynamic and mechanical properties.....	103
5.6.	Conclusions.....	110
5.7.	Acknowledgements.....	111
CHAPITRE 6. Conclusions et Recommandations		113
6.1.	Conclusions.....	113
6.2.	Recommandations.....	115
CHAPITRE 7. Références		117

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 2-1 La structure chimique des isomères de l'acide lactique, les isomères du lactide, et du PLA.</i>	12
<i>Figure 2-2. Effet de la plastification et de la nucléation hétérogène sur le temps de cristallisation du PLA sous conditions isothermes (Li and Huneault 2007).</i>	16
<i>Figure 2-3. Structure chimique du PMMA.</i>	17
<i>Figure 2-4 Schéma d'arrangements solvant-solvant, solvant-polymère et de polymère-polymère dans un réseau de cellules. Illustration visuelle de l'entropie combinatoire.</i>	19
<i>Figure 2-5 Diagramme de phase montrant le comportement LCST et UCST pour les mélanges de polymères.</i>	21
<i>Figure 2-6. Nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité sous écoulement en élongation et en cisaillement (Grace 1982).</i>	22
<i>Figure 2-7. Illustration des étapes de la coalescence dynamique de gouttelettes dans un écoulement en cisaillement.</i>	23
<i>Figure 2-8. Évolution de la co-continuité dans un mélange binaire immiscible (Ravati and Favis 2010).</i>	25
<i>Figure 2-9. Illustration de différentes morphologies pour mélanges binaires de polymères malaxés à l'état fondu.</i>	27
<i>Figure 2-10 Domaines approximatifs des techniques expérimentales pour étudier la morphologie de mélange.</i>	31
<i>Figure 2-11. Micrographes optiques du mélange PLA/PMA (70/30) pendant et à la fin de la cristallisation isotherme à 130 °C (a-b) et à 145 °C (c-d) (Canetti, Cacciamani et al. 2014).</i>	34
<i>Figure 2-12. Formes typiques des charges utilisées dans les polymères.</i>	36
<i>Figure 3-1. Morphologie des particules minérales de a) argile, b) quartz et c) carbonate de calcium.</i>	40
<i>Figure 3-2. Protocole pour la préparation des échantillons moulés par compression.</i>	42
<i>Figure 3-3. Thermogramme DSC du a) c-PLA et b) hv-PMMA lors du deuxième chauffage à 10 °C/min.</i>	43
<i>Figure 3-4. Balayage en amplitude pour le mélange c-PLA/hv-PMMA (50/50) à 6.28 rad/s et 200 °C.</i>	46
<i>Figure 3-5. Balayage en amplitude pour le mélange c-PLA/hv-PMMA (50/50) chargé avec 30% vol. de quartz à 6.28 rad/s et 200 °C.</i>	47
<i>Figure 3-6. Courbe DMA du hc-PLA en balayage de température à 1Hz.</i>	49
<i>Figure 4-1 Complex viscosity as a function of frequency of pure c-PLA, hc-PLA, a-PLA, hv-PMMA and lv-PMMA at 200 °C.</i>	61
<i>Figure 4-2 Complex viscosity of hv-PMMA/c-PLA blends as a function of frequency at 200 °C.</i>	62
<i>Figure 4-3 Newtonian plateau viscosity as a function of PLA content of c-PLA/hv-PMMA and hc-PLA/lv-PMMA blends.</i>	63
<i>Figure 4-4 Normalized Cole-Cole plot, i.e. imaginary viscosity (η''/η_0) as a function of the real viscosity (η'/η_0) vs for c-PLA/hv-PMMA blends at 200 °C.</i>	64

Figure 4-5 Mechanical properties for different PLA/PMMA systems. Deviation from linear additive rule for a) Young's Modulus, and b) Tensile Strength.	65
Figure 4-6 Storage modulus as function of temperature for c-PLA/hv-PMMA blends.	67
Figure 4-7 $\tan \delta$ profiles for c-PLA/hv-PMMA blends a) Injection molded (no dwell time), and b) melt-mixed for 10 min and compression molded.	68
Figure 4-8 Influence of dwell time on evolution of $\tan \delta$ for injection molded c-PLA/hv-PMMA (50/50) blends.	70
Figure 4-9 DSC thermograms for a) first heating, b) cooling and c) second heating scan for c-PLA/hv-PMMA blends. Heating scans were performed at 10 °C/min and cooling scan at 5 °C/min.	72
Figure 4-10 DSC thermogram for second heating scan of a) hc-PLA/hv-PMMA, b) hc-PLA/lv-PMMA, and c) a-PLA/hv-PMMA blends.	76
Figure 4-11 Glass transition temperature as function of PLA content. Gordon-Taylor Equation predictions (solid lines) and Fox Equation predictions (dash line).	77
Figure 4-12 DSC thermogram of c-PLA/hv-PMMA system after annealing for 30 minutes at 110 °C.	78
Figure 4-13 Complex viscosity evolution at 130 °C and 0.628 rad/s for c-PLA/hv-PMMA and hc-PLA/lv-PMMA blends.	80
Figure 5-1 Elastic (filled symbols) and loss (open symbols) moduli as a function of frequency for PLA/PMMA blends at different filler concentrations.	92
Figure 5-2 Complex viscosity of mineral filled PLA/PMMA (50/50) blends at 200°C: a) quartz, b) clay, and c) calcium carbonate. Carreau-Yasuda equation (solid lines).	95
Figure 5-3 Effect of mineral concentration on the relative zero-shear viscosity of PLA/PMMA blends. Krieger-Dougherty fit (solid lines) over Einstein equation (dashed line).	96
Figure 5-4 Effect of calcium carbonate on the complex viscosity of a) pure PMMA, and b) pure PLA.	98
Figure 5-5 DSC thermograms during cooling and second heating scan for a) PLA and b) PLA/PMMA (50/50) blend at 5 vol. % of mineral fillers.	100
Figure 5-6 TGA thermogram of pure PLA at 15% vol. filler (≈ 28 % wt.) concentration under an argon flow and 10°C/min ramp.	101
Figure 5-7 $\tan \delta$ profiles for mineral filled PLA/PMMA (50/50) blend as a function of temperature.	103
Figure 5-8 The storage modulus of mineral filled PLA/PMMA (50/50) as a function of temperature.	105
Figure 5-9 Tensile properties of mineral filled PLA/PMMA (50/50) blend a) Stress-strain curves, b) Young's modulus, c) tensile strength, and d) elongation at break.	108
Figure 5-10. Young's modulus enhancement of PLA/PMMA (50/50) blend as a function of filler content and nature. Guth model (solid lines) and Einstein equation (dash line).	110

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 2.1. Transitions thermiques du PLA en fonction de sa pureté optique (Lim, Auras et al. 2008).</i>	13
<i>Table 4.1 Glass transition temperature and transition width for c-PLA/hv-PMMA blends.</i>	74
<i>Table 5.1 Thermogravimetric analysis of mineral filled PLA/PMMA (50/50) blend.</i>	102

LISTE DES ACRONYMES

ABS	: acrylonitrile butadiène styrène
AFM	: microscopie à force atomique (Atomic force microscopy)
ASTM	: Société américaine pour les essais et les matériaux (American Society for Testing and Materials)
CB	: noir de carbone
CNT	: nanotubes de carbone
CPC	: courbes de points nuage
DMA	: analyse mécanique dynamique (Dynamic mechanical analysis)
DRS	: spectroscopie diélectrique (Dielectric relaxation spectroscopy)
DSC	: calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry)
EPDM	: éthylène-propylène-diène monomère
FTIR	: spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy)
HA	: hydroxyapatite
HDT	: température de fléchissement sous charge (Heat distortion temperature)
LCST	: température critique de solution inférieure (Lower critical solution temperature)
MMA	: acide méthacrylique
NMR	: résonance magnétique nucléaire (Nuclear magnetic resonance)
NR	: réflectivité neutronique (Neutron reflectivity)
PA	: polyamide
PA 11	: polyamide 11
PBAT	: polybutylène adipate-co-téréphtalate
PBS	: polybutylène succinate
PC	: polycarbonate
PCL	: polycaprolactone
PE	: polyéthylène
PEG	: polyéthylène glycol
PEO	: poly oxyéthylène

PHA	: polyhydroxyalcanoates
PLA	: acide polylactique
PMMA	: polyméthacrylate de méthyle
POM	: polyoxyméthylène
PP	: polypropylène
PS	: polystyrène
PTT	: polytéraphthalate de triméthylène
PVA	: polyacétate de vinyle
PVC	: polychlorure de vinyle
<i>PVT</i>	: mesures de pression, volume, température
SAN	: styrène-acrylonitrile
SANS	: diffusion de neutrons aux petits angles (Small-angle neutron scattering)
SAXS	: diffusion des rayons X aux petits angles (Small-angle X-ray scattering)
SEM	: microscopie électronique à balayage (Scanning electron microscopy)
TEM	: microscopie électronique à transmission (Transmission electron microscopy)
TGA	: analyse thermogravimétrique (Thermogravimetric analysis)
TPS	: amidon thermoplastique (Thermoplastic starch)
USCT	: température critique de solution supérieure (Upper critical solution temperature)
UV	: rayonnement ultraviolet

LISTE DES SYMBOLES

a	: paramètre de Yasuda
\AA	: Ångström
C_a	: numéro capillaire
Da	: Dalton
E	: module de Young
G'	: module de conservation (Storage modulus)
G''	: module de dissipation (Loss modulus)
Hz	: Hertz
k	: constante de Boltzmann
k_{GT}	: paramètre de Gordon-Taylor
n	: indice d'écoulement
R	: constante universelle des gaz parfaits
r	: rayon de la gouttelette
T	: température absolue du système
T_c	: température de cristallisation
T_g	: température de transition vitreuse
T_m	: température de fusion
V	: volume total
w	: fraction massique
X_c	: taux de cristallinité

Lettres grecques

ΔH_m	: enthalpie de fusion
ΔG	: énergie libre de Gibbs
ΔH_{cc}	: enthalpie de cristallisation
ΔH_m	: enthalpie de mélange
ΔS_m	: entropie de mélange
α	: phase cristalline du PLA
γ_{12}	: tension interfaciale entre deux composants

$\dot{\gamma}$: taux de cisaillement
δ	: angle de déphasage
η'	: partie réelle de la viscosité complexe
η''	: partie imaginaire de la viscosité complexe
η^*	: viscosité complexe (complex viscosity)
η_0	: viscosité à taux de cisaillement zéro (zero-shear viscosity)
η_m	: viscosité de la matrice
λ	: temps caractéristique de relaxation
v	: volume molaire
ρ	: rapport de la viscosité (gouttelette/matrice)
σ	: contrainte seuil d'écoulement (yield stress)
ϕ_i	: fraction volumique de la composante i
χ	: paramètre d'interaction entre les composantes
Ω	: somme des combinaisons de molécules entre les composants
ω	: vitesse angulaire (angular frequency)

CHAPITRE 1. INTRODUCTION

1.1. Mise en contexte

Au cours des dernières décennies, les plastiques produits à partir de sources biologiques et/ou renouvelables ont suscité un intérêt considérable dans les communautés scientifiques et industrielles. Ils représentent une stratégie durable pour remplacer les plastiques conventionnels issus du pétrole dans différentes applications et contribuer de cette façon à la réduction de l'empreinte carbone et des gaz à effet de serre. En plus des préoccupations environnementales, la fluctuation du prix du pétrole a poussé les manufacturiers à rechercher des sources de matières premières plus stables. Selon un récent rapport de la compagnie MarketsandMarketsTM, le marché des biopolymères et bioplastiques devrait avoir une augmentation de 12% chaque année entre 2016 et 2021 (MarketsandMarkets 2016). Des entreprises comme BASF, Novamont S.p.A ou NatureWorks LLC montrent que les bioplastiques sont déjà prêts pour intégrer de manière massive le marché, en garantissant une production à grande échelle. Cependant, le nombre de bioplastiques commercialement disponibles est encore très limité ce qui limite le nombre d'applications potentielles en comparaison avec les plastiques traditionnels (Shen, Haufe et al. 2009).

Parmi les bioplastiques actuels, l'acide polylactique aussi appelé polylactide ou PLA est sans doute l'un des plus prometteurs (Lim, Auras et al. 2008, Williams and Hillmyer 2008, Babu, O'Connor et al. 2013). Il s'agit d'un polyester thermoplastique aliphatique produit par fermentation. Le substrat de base peut être un sucre naturel ou des sucres obtenus par hydrolyse de l'amidon. Le PLA a d'abord été utilisé dans le domaine biomédical, par exemple à la fabrication des implants résorbables et de fil de suture qui tiraient parti de sa biodégradabilité et sa biocompatibilité (Cutright and Hunsuck, Athanasiou, Korvick et al. 1997). Il présente aussi une meilleure stabilité thermique comparée à d'autres biopolymères tels le polycaprolactone (PCL), le polyéthylène glycol (PEG) ou les polyhydroxyalcanoates (PHA), lui permettant d'être mis en forme avec des équipements de fabrication conventionnels. Une fois hydrolysé, le PLA est complètement biodégradable, une caractéristique qui peut être intéressante dans le secteur des emballages car le compostage devient alors une option de fin de vie pour des applications où la séparation et le recyclage du plastique est difficile (Auras, Harte et al. 2004). En plus, le

2 | Introduction

PLA a aussi de bonnes propriétés mécaniques, notamment en termes de module de Young et de résistance à la traction et à la flexion comparativement à plusieurs polymères conventionnels (Cella 2010). En termes énergétiques et environnementaux, le PLA est également attractif car il requiert moins d'énergie pour être produit et globalement, génère moins de gaz à effet de serre que les polymères issus du pétrole (Vink, Rábago et al. 2003).

Par contre, le PLA possède une faible résistance thermique à cause de sa basse température de transition vitreuse, autour de 60 °C. De plus, la contre-partie de sa biodégradabilité est que le PLA s'hydrolyse rapidement dans des milieux chauds et humides, ce qui restreint son usage pour des applications qui demandent de longues durées de vie. Aussi, le PLA souffre d'une résistance aux chocs faible due à sa fragilité intrinsèque et présente une faible déformation à la rupture, ce qui limite son usage dans diverses applications où la déformation sous contraintes élevées est requise. Pour améliorer les performances mécanique et thermique du PLA, différentes stratégies ont été rapportées dans la littérature (Rasal, Janorkar et al. 2010, Liu and Zhang 2011). Ces stratégies incluent l'application de traitements thermiques (Harris and Lee 2008), l'usage de plastifiants et d'agents de nucléation (Li and Huneault 2007), la co-cristallisation à partir de la formation de stéréocomplexes (Saeidlou, Huneault et al. 2012), des réactions de réticulation, copolymérisation ou greffage (Zhong, Ge et al. 1999, Baker, Vogel et al. 2008, Thurber, Xu et al. 2015, Li, Zhang et al. 2016) et le malaxage avec d'autres polymères. Généralement, le mélange de polymères est considéré comme une des plus importantes voies pour surmonter les déficiences du PLA car il représente la démarche la plus versatile, rentable et facilement adaptable aux équipements traditionnels pour la mise en forme de polymères. En plus, le mélange de polymères élimine le besoin de synthétiser de nouveaux matériaux et permet d'adapter un matériau existant à une application particulière. Des mélanges avec différents polymères (biosourcés ou non) tels que polystyrène (PS) (Sarazin and Favis 2003), polyamide (PA) (Nuzzo, Coiai et al. 2014), polycarbonate (PC) (Hashima, Nishitsuji et al. 2010), polyoxyméthylène (POM) (Guo, Zhang et al. 2015), polytéréphtalate de triméthylène (PTT) (Lin and Cheng 2011), polyéthylène (PE) (Anderson and Hillmyer 2004), amidon thermoplastique (TPS) (Li and Huneault 2011) et polybutylène succinate (PBS) (Shibata, Inoue et al. 2006) ont reçu une importante attention. Cependant, ces mélanges sont immiscibles et dans un mélange immiscible, la température de transition vitreuse demeure inchangée, donc le PLA ne peut être présent que comme phase mineure si une amélioration de la résistance

thermique est souhaitée. Un mélange miscible serait souhaitable mais il n'y a que peu de polymères qui sont miscibles avec le PLA. Des mélanges de PLA avec polyacétate de vinyle (PVA) (Gajria, Davé et al. 1996), polycaprolactone (PCL) (Harada, Iida et al. 2008) et polyéthylène glycol (PEG) (Sheth, Kumar et al. 1997) ont été rapportées comme miscibles, généralement pour des applications qui ciblent la biodégradabilité à court terme. Malgré la miscibilité entre eux, ces polymères présentent une faible résistance thermique et une température de transition vitreuse basse, donc ils n'apportent rien pour l'amélioration des propriétés thermiques du PLA. Un autre polymère qui a récemment fait l'objet d'études quant à sa miscibilité avec le PLA est le poly méthyl méthacrylate (PMMA). Le PMMA est un polymère thermoplastique entièrement amorphe, ce qui lui donne une grande transparence, très appréciée dans des applications qui demandant de bonnes propriétés optiques. Il a de bonnes propriétés mécaniques, notamment en termes de module de Young et de résistance à la traction. Le PMMA possède une température de transition vitreuse considérablement plus élevée que le PLA et une bonne résistance à l'hydrolyse. Ces propriétés jumelées avec une excellente résistance chimique et au rayonnement ultraviolet (UV), donnent au PMMA une bonne stabilité à long terme, caractéristiques qui sont justement à améliorer dans le PLA.

La miscibilité entre le PLA et le PMMA n'a pas fait l'objet d'un fort consensus dans la littérature et des conclusions contradictoires ont été rapportées par différentes auteurs. Dans une première approche, Eguiburu *et al.* ont rapporté la miscibilité de mélanges de PLA amorphe et PMMA mélangés dans un solvant commun puis précipités en présence d'un non-solvant (Eguiburu, Iruin et al. 1998). Néanmoins, Zhang *et al.* ont répété et comparé les mélanges produits par cette méthode avec ceux préparés par un procédé de mise en solution suivi de l'évaporation du solvant, pour conclure que, même après un traitement thermique, le PLA et le PMMA demeurent séparés en deux phases (Zhang, Zhang et al. 2003). Cette divergence entre les résultats montrait que la miscibilité, normalement considérée comme une question strictement thermodynamique, dépendait aussi de la dynamique du processus de mélange des polymères. Ultérieurement, plusieurs auteurs ont étudié la relation entre la méthode de malaxage du mélange PLA/PMMA et la structure résultante. Toutefois, les résultats rapportés ont été contradictoires. Par exemple, Shirahase *et al.* ont rapporté une phase homogène quand le mélange a été préparé à l'état fondu en utilisant un mélangeur à cylindres (Shirahase, Komatsu et al. 2006). Au contraire, Le *et al.* ont rapporté des phases séparées avec une morphologie co-continue pour les mélanges de PLA

et PMMA préparés dans une extrudeuse monovis (Le, Lehman et al. 2006). Même en utilisant un procédé similaire d'extrusion bivio, Anakake *et al.* ont rapporté l'immiscibilité entre le PLA et le PMMA, contrairement aux résultats trouvés par Samuel *et al.* dans leur étude (Samuel, Raquez et al. 2013, Anakabe, Zaldua Huici et al. 2015).

Toutes ces informations contradictoires nous mènent à l'hypothèse que l'état d'homogénéité observé pour le mélange entre le PLA et le PMMA n'est pas vraiment un état d'équilibre, et d'un point de vue purement thermodynamique, le mélange n'est pas entièrement miscible. Cependant, les phases se séparent lentement et par conséquent le mélange peut être observé dans un état monophasé avant toute séparation. Les questions qui subsistent sont alors sur les conditions nécessaires pour générer une phase unique, les conditions qui peuvent conduire à la séparation des phases et enfin, sur le potentiel de ces mélanges du point de vue de l'application, qu'ils soient séparés ou non. Ceci constituera une première partie du travail de cette thèse.

Afin de maximiser les avantages et la polyvalence du mélange PLA/PMMA, ce travail étudiera ensuite l'effet de l'incorporation de différentes particules minérales dans la matrice du mélange. L'ajout de particules solides représente une autre voie pour améliorer certaines propriétés spécifiques chez les polymères, avec un équilibre raisonnable entre performance et prix. Toutefois, le mécanisme par lequel les particules solides modifient les propriétés du polymère est toujours complexe et dépend de plusieurs facteurs, tels que la taille et la géométrie des particules, la nature chimique et les traitements de surface. Dans le cas particulier des mélanges PLA/PMMA, les études rapportées dans la littérature qui utilisent des particules solides sont très limitées. Par exemple, Hao *et al.* ont étudié l'effet du nanosilice sur l'interaction de la structure PLA/PMMA et ont conclu que les particules de nanosilice avaient plus d'affinité avec la phase PLA, en induisant une séparation de phase (Hao, Kaschta et al. 2016). Cependant, une communication récente a étudié la localisation du graphène dans un mélange immiscible de PLA/PMMA et signale que le graphène se fixe plus dans la phase PMMA en raison d'un meilleur mouillage (Paydayesh, Arefazar et al. 2016). D'autre part, l'ajout de différents types de particules dans le PLA a été documenté dans la littérature : avec des fibres de verre (Wan, Wang et al. 2001), des charges minérales ou de carbone (Urayama, Ma et al. 2003, Huda, Drzal et al. 2006, Ouchiar, Stoclet et al. 2015), et des renforts naturels sous forme de fibres ou poudres (Petinakis, Yu et al. 2009, Arias, Heuzey et al. 2013). Néanmoins, des rapports contradictoires

peuvent être trouvés dans la littérature même pour des particules de la même nature. Par exemple, certains auteurs ont signalé que les nano-argiles peuvent retarder la dégradation hydrolytique des polyesters en raison de l'amélioration des propriétés barrières (Lee, Park et al. 2002, Wu and Wu 2006). Cependant, plusieurs autres auteurs ont rapporté que l'ajout d'argiles avait un effet catalytique sur la dégradation hydrolytique des polyesters aliphatiques (Ray, Yamada et al. 2003, Paul, Delcourt et al. 2005).

Compte tenu de ce qui précède, pour maximiser les bénéfices de l'ajout de particules il sera d'abord nécessaire de comprendre la relation entre les propriétés de la matrice polymère PLA/PMMA et les caractéristiques des phases dispersées. Ces relations comprennent la compatibilité et les interactions entre polymère et particules, les effets de stabilisation ou de dégradation, les influences sur le procédé de mise en forme et sur les caractéristiques des produits finis en termes de propriétés mécaniques. Ceci constituera le travail de la deuxième partie de cette thèse.

1.2. Objectifs de la recherche

L'objectif principal de ce projet est de comprendre la relation entre la structure de phase et les propriétés du mélange PLA/PMMA préparé à l'état fondu, avec et sans l'ajout de particules dispersées. Cet objectif vise à supporter le développement de nouveaux matériaux basés sur le PLA avec une résistance thermique supérieure, lui permettant d'élargir son usage dans des applications d'ingénierie plus durables, par exemple dans le secteur automobile ou de la construction. Dans une première étape, l'attention est portée sur l'étude de la structure que ce mélange développe en considérant son potentiel vers la miscibilité, un aspect non trivial des mélanges polymères. Dans une deuxième étape, l'effet de l'incorporation de différentes charges minérales est mis en évidence, afin d'accroître le potentiel de ce mélange et du PLA proprement dits.

Sur la base de l'objectif principal de ce projet, les objectifs spécifiques suivants sont ainsi définis :

- Étudier la relation entre le comportement de la phase résultante du mélange PLA/PMMA et le procédé de mise en forme, et déterminer si la cristallinité du PLA et la masse molaire du PMMA ont une influence sur la miscibilité du système.
- Évaluer la processabilité des mélanges PLA/PMMA préparés à l'état fondu en termes de propriétés rhéologiques et de ses performances thermomécaniques.
- Examiner l'effet de particules minérales sur la structure du mélange PLA/PMMA à différentes teneurs, et évaluer les avantages potentiels du mélange chargé en regardant son comportement viscoélastique, sa stabilité et résistance thermique ainsi que ses propriétés mécaniques.

1.3. Organisation du document

Le présent manuscrit de thèse se divise en six chapitres, y compris le chapitre d'introduction. Dans le chapitre 2, une revue générale sur les aspects principaux du PLA est d'abord présentée. Par la suite, les connaissances générales sur les aspects thermodynamiques des mélanges polymères, les méthodes pour évaluer la miscibilité, ainsi que la revue de la littérature sur les mélanges PLA/PMMA sont présentées. À la fin, les aspects relatifs à l'addition de renforts minéraux aux polymères sont introduits. Le chapitre 3 présente la démarche méthodologique utilisée pour la préparation des mélanges et les techniques de caractérisation employées. Les chapitres 4 et 5 sont présentés sous forme d'articles scientifiques. Le chapitre 4 contient l'étude sur les propriétés et la structure de phase des mélanges PLA/PMMA mis en forme à l'état fondu, alors que le chapitre 5 examine l'effet de trois types de particules minérales sur les propriétés du mélange PLA/PMMA. Finalement, au chapitre 6, les conclusions les plus importantes de ce travail sont résumées et des recommandations sont données concernant les travaux futurs dans ce domaine.

1.4. Contributions originales

Ce travail présente plusieurs contributions originales à la compréhension du mélange PLA/PMMA par rapport aux objectifs énoncés. Dans la première étape du projet qui analyse la structure de phase du mélange, les résultats apportent une lumière nouvelle aux apparentes contradictions trouvées dans la littérature quant à la miscibilité du mélange PLA/PMMA. Pour la première fois, l'effet de la cristallinité du PLA et de la masse molaire du PMMA sur la miscibilité du mélange préparé à l'état fondu a été systématiquement étudié. Les premiers résultats de cette étude ont été présentés lors de la conférence *Eurofillers and Polymer Blends* tenue à Montpellier (France) en avril 2015. Par la suite, les conditions de mise en forme nécessaires pour générer une seule phase, les conditions qui peuvent mener à la séparation de phase et le potentiel de ces mélanges du point de vue de l'application sont présentées. À ce sujet, un premier article scientifique a été produit et publié dans la revue *Journal of Polymer Research* en janvier 2018 sous le titre « *Properties and phase structure of melt-processed PLA/PMMA blends* », où sont présentées des preuves que les mélanges peuvent être transformés en un matériau monophasé où la cristallinité du PLA est complètement inhibée, mais qu'une période de mélange suffisamment longue est nécessaire pour homogénéiser les mélanges. Ces résultats trouvent une application dans le développement des stratégies plus efficaces de mélange du polylactide.

Dans la deuxième partie du projet, pour la première fois, une version inexplorée du mélange miscible PLA/PMMA avec l'ajout de renforts minéraux a été étudiée. L'argile, le quartz et le carbonate de calcium ont été sélectionnés en considérant leurs différences de morphologie et de nature chimique, ainsi que leur disponibilité et leur faible coût. Les résultats de cette étude ont permis une compréhension plus complète du comportement rhéologique du mélange chargé, de la cristallisation de la phase PLA, de la stabilité thermique, et des avantages potentiels associés à l'ajout de minéraux au mélange PLA/PMMA. Ceci a permis de montrer que l'addition d'argile et de quartz n'affecte pas le comportement en phase du mélange, mais qu'en présence de carbonate de calcium, le PLA souffre d'une scission significative des chaînes qui peut conduire à une séparation de phase. L'ensemble de ces résultats est très pertinent aussi d'un point de vue pratique, car il fournit les caractéristiques principales d'un nouveau matériau jusqu'à maintenant non documenté, et offre la possibilité d'estimer les propriétés et les paramètres de mise en forme requis pour le développement de matériaux performants à teneur biosourcée élevée. Une

8 | Introduction

première partie de ces travaux a été présentée à la conférence de la *Society of Plastics Engineers-ANTEC 2016*, tenue à Indianapolis (USA) en mai 2016. Le travail complet fait l'objet de l'article « *Properties of mineral filled Poly(lactic acid)/Poly(methyl methacrylate) blend* » accepté dans la revue *Applied Polymer Science* en juillet 2018.

CHAPITRE 2. REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1. Aperçu sur les bioplastiques

La conception des matériaux biosourcés à haute performance a attiré une attention considérable au cœur des communautés scientifiques et industrielles au cours des dernières années. Motivés par des préoccupations environnementales comme le contrôle des émissions de gaz à effet de serre, la réduction de la consommation d'énergie et la diminution de la dépendance au pétrole, les bioplastiques se présentent comme une alternative durable pour remplacer les plastiques traditionnels dans diverses applications. Les bioplastiques aussi nommés polymères biosourcés sont des matériaux qui ont été produits en utilisant des ressources annuellement renouvelables, principalement des sucres, de l'amidon ou des lipides. Ils peuvent être biodégradables ou non selon leur structure chimique. Par exemple, les dérivés d'amidon, l'acide polylactique (PLA) ou les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont facilement biodégradables. Par contre, le polyamide 11 fait à partir d'huile de ricin ou le biopolyéthylène fait à partir d'éthylène dérivé du bioéthanol ne sont pas plus biodégradables que leur version non-biosourcée. Il est à noter que certains polymères issus de ressources pétrolières sont biodégradables. Par exemple, le polycaprolactone (PCL), le polybutylène succinate (PBS) et le polybutylène adipate-co-téréphtalate (PBAT) sont tous utilisables pour des applications compostables. Ceci n'en fait pas des bioplastiques au sens où la matière première utilisée pour leur fabrication n'est pas annuellement renouvelable.

Les normes de la société américaine pour les essais et les matériaux (ASTM) définissent le terme biosourcé dans le contexte des matériaux plastiques. Selon la norme ASTM D6866, le contenu biosourcé est basé sur le contenu en carbone organique « récent » issu de sources biologiques renouvelables. Étant donné qu'un polymère peut contenir un mélange de carbone renouvelable et de carbone d'origine fossile, la norme définit la teneur biosourcée d'un polymère comme suit :

$$\% \text{ Teneur Biosourcé} = \frac{\text{Carbone organique biosourcé}}{\text{Carbone organique totale}} * 100 \quad 2.1$$

Alors que la teneur biosourcée a trait à l'origine du matériau, la biodégradabilité est une propriété qui est liée à la fin de vie de celui-ci et qui mesure la capacité de micro-organismes à le transformer en dioxyde de carbone ou en méthane, selon des conditions spécifiques. Pour les fins du compostage domestique ou municipal, le polymère doit pouvoir biodégrader à un rythme minimal normé. Par exemple, selon la norme ASTM D6400, un polymère dit « compostable » doit voir 60% de son carbone organique être transformé en dioxyde de carbone par l'action des micro-organismes à l'intérieur de 180 jours. Les normes de compostabilité incluent aussi des spécifications sur la vitesse de fragmentation du matériau ainsi que sur la toxicité des produits de décomposition.

Le polylactide (PLA) est un des bioplastiques qui se démarque le plus en terme d'utilisation et d'adéquation avec les besoins du marché de l'emballage (Petinakis, Yu et al. 2009). L'augmentation de la capacité et l'amélioration des technologies de production des bioplastiques aide à diminuer leur coût global et augmenter leur attrait. Cependant, pour les rendre plus compétitifs face aux plastiques traditionnels, différents aspects de formulation et de performance doivent être ajustés afin de les optimiser. Ceci n'est pas sans rappeler les améliorations obtenues chez les plastiques conventionnels par le perfectionnement des formulations au fil des décennies passées. Par exemple, l'amélioration des agents nucléants a permis d'élaborer des polypropylènes transparents et plus résistants en température. Le développement de plastifiants a permis de développer des formulations de polymères flexibles. Tout ce travail pour passer de polymères de synthèse à des matériaux répondant à un cahier de charges complexe est encore grandement à faire pour les bioplastiques émergents. Dans le cas du PLA, l'augmentation de la ductilité, l'amélioration de la résistance thermique et l'augmentation de la stabilité hydrolytique sont, par exemples, de sujets de recherche industrielle d'intérêt en ce moment. Ce sont des aspects importants qui permettront d'élargir le potentiel des bioplastiques comme futurs remplaçants des plastiques traditionnels.

2.2. Le polylactide (PLA)

Le PLA est un polyester aliphatique compostable dérivé de sources entièrement renouvelables. L'acide lactique, unité monomère du PLA est obtenue par la fermentation de l'amidon ou de substances riches en glucides comme les sous-produits agricoles (John, Nampoothiri et al. 2006). Dû à l'existence d'un atome de carbone asymétrique, l'acide lactique peut avoir deux

isomères optiquement actifs : L(+) acide lactique et D(-) acide lactique. L'existence de groupes carboxyliques et hydroxyliques dans l'acide lactique permet de le transformer en polyester directement par une réaction de polycondensation. Cependant, comme il s'agit d'une réaction d'équilibre, la production d'eau en cours de réaction limite la conversion ce qui résulte en la formation d'un polymère de basse masse molaire (Garlotta 2001, Auras, Harte et al. 2004). Comme alternative pour produire du PLA à haute masse molaire, la polymérisation industrielle se fait plutôt par une ouverture de cycle du lactide, le lactide étant un dimère d'acide lactique. Le lactide est produit dans une étape préliminaire de polymérisation par polycondensation, séchage pour éliminer l'eau puis dépolymérisation catalytique. Le lactide possède trois isomères : le LL-lactide obtenu de deux L-lactides, le DD-lactide obtenu de deux D-lactides, et le LD ou méso-lactide obtenu de la combinaison d'un L- et d'un D- lactide. La Figure 2-1 montre la configuration chimique des isomères de l'acide lactique, les isomères de lactides, et l'unité de répétition du PLA. Comme le PLA est produit commercialement par ouverture de cycle du lactide, on devrait formellement alors l'appeler polylactide et non poly(acide lactique), mais les deux termes sont utilisés et acceptés indistinctement dans la littérature scientifique et commerciale. Ceci se comprend bien puisque les PLA formés par polycondensation ou par ouverture de cycle ont rigoureusement la même structure.

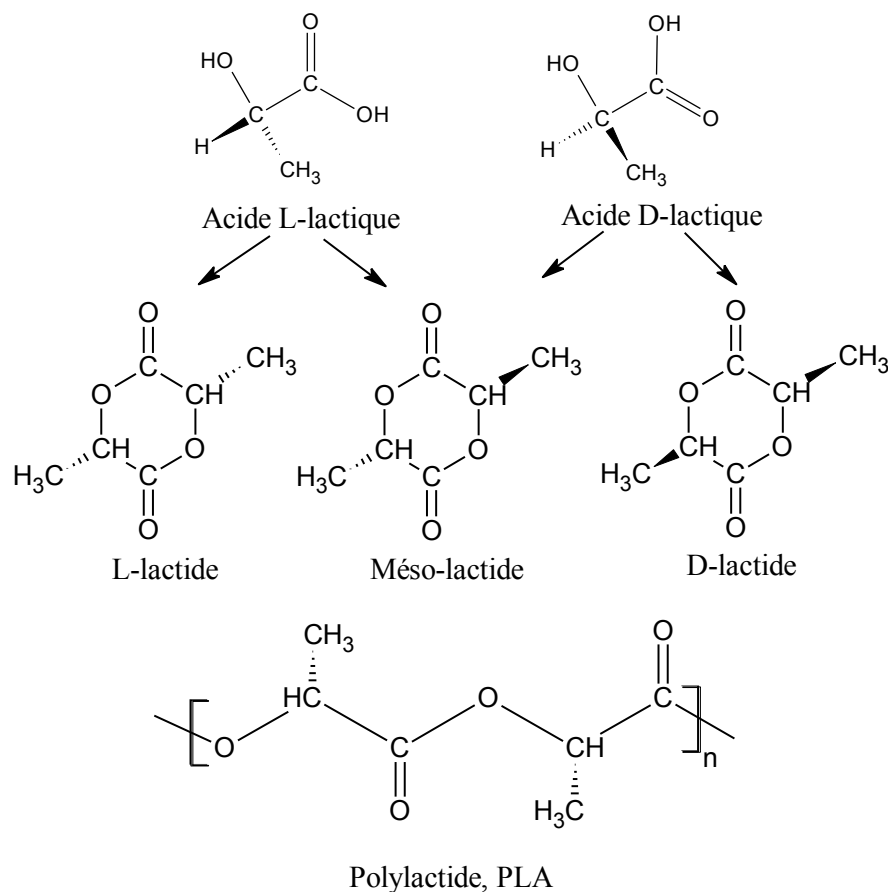


Figure 2-1 La structure chimique des isomères de l'acide lactique, les isomères du lactide, et du PLA.

Les PLA provenant de deux énantiomères purs, soit LL-lactide ou DD-lactide, sont désignés respectivement PLLA et PDLA. Ce sont des homopolymères isotactiques qui peuvent atteindre de hauts niveaux de cristallinité. Cependant, la majorité des PLA produits commercialement sont des copolymères composés majoritairement de LL-lactide avec de faibles teneurs de DD-lactide ou LD-lactide.

Les unités D jouent le rôle d'impuretés qui diminuent la régularité des chaînes du polymère et, par conséquent, diminuent leur capacité à cristalliser (Saeidlou, Huneault et al. 2012). Pour le PLA synthétisé à partir de teneurs en lactide LD supérieures à 20% (i.e. donc 10% d'unité D-dans la chaîne de PLA), le PLA ne sera plus capable de cristalliser, conduisant à un polymère complètement amorphe. Le Tableau 2.1 présente l'effet de la pureté optique du PLA sur la température de fusion et la température de transition vitreuse.

Tableau 2.1. Transitions thermiques du PLA en fonction de sa pureté optique (Lim, Auras et al. 2008).

Relation optique du PLA (L-lactide/ LD-lactide)	Température de transition vitreuse (°C)	Température de fusion (T °C)
100/0	63	178
95/5	59	164
90/10	56	150
85/15	56	140
80/20	56	125

Les transitions de phases sont des phénomènes gouvernés par la thermodynamique. Par contre, pour les polymères, les aspects dynamiques peuvent grandement ralentir l'atteinte des équilibres. Par exemple, la cristallisation des polymères se produira si l'énergie libre du matériau peut être réduite en organisant les chaînes de polymère dans un réseau structuré, régulier et périodique. Cette condition n'est toutefois pas toujours suffisante car la réorganisation des chaînes ne peut toutefois avoir lieu que si celles-ci ont une mobilité suffisante pour se déplacer. Ceci explique pourquoi la cristallisation des polymères a lieu dans une large gamme de température située entre la transition vitreuse (T_g) et la fusion (T_m). Traditionnellement, la cristallisation des polymères à partir de l'état fondu est divisée en trois étapes : la nucléation principale, la croissance de cristal et la cristallisation secondaire (Di Lorenzo 2003). Dans la nucléation primaire, un premier noyau de cristal est formé à l'état fondu. Cette première formation peut se déclencher d'une manière spontanée à l'intérieur du matériau ou être favorisée par la présence d'une deuxième phase, une impureté ou un autre site de nucléation. Après la formation du noyau, les chaînes de polymère se replient et s'organisent en formant des lamelles et des structures en trois dimensions. La morphologie la plus observée pour les polymères refroidis à partir de l'état fondu est la sphérulite, bien que des dendrites et des hédrites aient aussi été reportées dans la littérature (Patel and Patel 1970, Mavrič, Badasyan et al. 2017). La cristallisation secondaire est une deuxième cristallisation qui a pour point de nucléation des

cristaux existants et qui permet de terminer la cristallisation de segments amorphes qui n'avaient pas été encore intégrés dans une lamelle cristalline.

Outre le refroidissement du polymère fondu, la cristallisation peut être initiée par recuit au-dessus de la température de cristallisation, par refroidissement d'une solution de polymère ou même par une orientation moléculaire pendant la mise en forme. Le degré de cristallinité dépend de l'histoire thermomécanique subie par le polymère. Il aura tendance à diminuer lorsque le refroidissement imposé au polymère fondu est plus rapide. Les contraintes mécaniques comme l'étirement en traction peuvent orienter les molécules et augmenter le degré de cristallinité.

La cristallisation du PLA a été bien étudiée par différents auteurs pendant les dernières trente années. L'enthalpie de fusion (ΔH_m) des cristaux de PLA a été évaluée à 93,7 J/g avec des endothermes de fusion pouvant atteindre entre 40 et 50 J/g, ce qui correspond à des taux de cristallinité entre 37 et 47% (Tsuji and Ikada 1995). Il est important de noter que des PLA de haute masse molaire ne peuvent pas développer de degrés significatifs de cristallinité en raison de la réduction de la mobilité des chaîne (Tsuji and Ikada 1996). La cristallisation du PLA peut être déclenchée à une température supérieure à 75 °C, présentant une vitesse maximale de cristallisation entre 110 et 130 °C (Wool 1995). Cependant, la cristallisation du PLA est un processus relativement lent, ce qui représente un désavantage pour différents procédés de transformation industriels où les cycles de refroidissement sont très rapides. Ceci est un facteur qui limite l'usage du PLA dans des applications à haute performance, car la cristallinité est particulièrement importante pour contrôler la vitesse de dégradation, la résistance thermique et les propriétés mécaniques, barrière et optiques.

Différentes stratégies ont été étudiées pour augmenter la vitesse et le degré de cristallisation du PLA. Initialement la formation de cristaux stéréocomplexes par mélange entre le PLLA et le PDLA a été documentée (Ikada, Jamshidi et al. 1987). Il s'agit d'une interaction forte entre les chaînes des unités *L*- et *D*- qui forment des sphérulites plus denses dont le point de fusion est environ 50 °C plus élevé en comparaison aux homopolymères PLLA ou PDLA (Hideto 2005). En conséquence, une enthalpie de fusion de 142 J/g et un degré de cristallisation de 73% ont été rapportés pour les cristaux stéréocomplexes (Loomis 1990, Tsuji, Horii et al. 1992). Il a également été rapporté que la stéréocomplexation améliore les propriétés mécaniques, la

résistance thermique et hydrolytique des matériaux basés en PLA (Kakuta, Hirata et al. 2009, López-Rodríguez, Martínez de Arenaza et al. 2014).

L'usage de plastifiants et l'addition de particules solides inorganiques comme l'argile ou le talc a démontré aussi la capacité à augmenter la densité des points de nucléation et par conséquent le taux de cristallinité (Auras, Harte et al. 2004, Saeidlou, Huneault et al. 2012). L'effet simultané de la plastification et de la nucléation hétérogène avec des particules sur la cinétique de cristallisation du PLA a été étudié par Li *et al.* L'utilisation de PEG de haute masse moléculaire et de citrate d'acétyl-triéthyle (ATC) comme plastifiant favorise la cristallisation du PLA même à hautes vitesses de refroidissement. De plus, l'ajout de talc à la matrice plastifiée pourrait réduire significativement le temps de cristallisation par rapport au PLA pur. La Figure 2-2 montre le temps de demi-cristallisation des diverses formulations de PLA en fonction de la température. L'ajout de 1% de talc et 5% de PEG permet au PLA d'atteindre un degré de cristallinité de 40% au cours de l'étape de refroidissement d'un moulage par injection (Li and Huneault 2007).

Après la discussion précédente, il est clair que le choix et les caractéristiques de la matrice de PLA comme la stéréochimie, les propriétés moléculaires, thermiques et mécaniques jouent un rôle clé sur la performance des matériaux à base de PLA. Cependant, malgré les stratégies mentionnées pour améliorer ou augmenter la cristallisation, la résistance thermique du PLA est toujours un désavantage en comparaison avec d'autres polymères tels que le PS ou le PMMA. D'autres approches en lien avec cet inconvénient ont été rapportées dans la littérature : extension ou réticulation de la chaîne (Zhong, Ge et al. 1999), copolymérisation réactive (Baker, Vogel et al. 2008) ou mélange avec d'autres polymères à haute T_g (Nuzzo, Coiai et al. 2014) avec des succès limités, mais le problème de la résistance thermique du PLA demeure une priorité pour le développement des applications pour ce polymère.

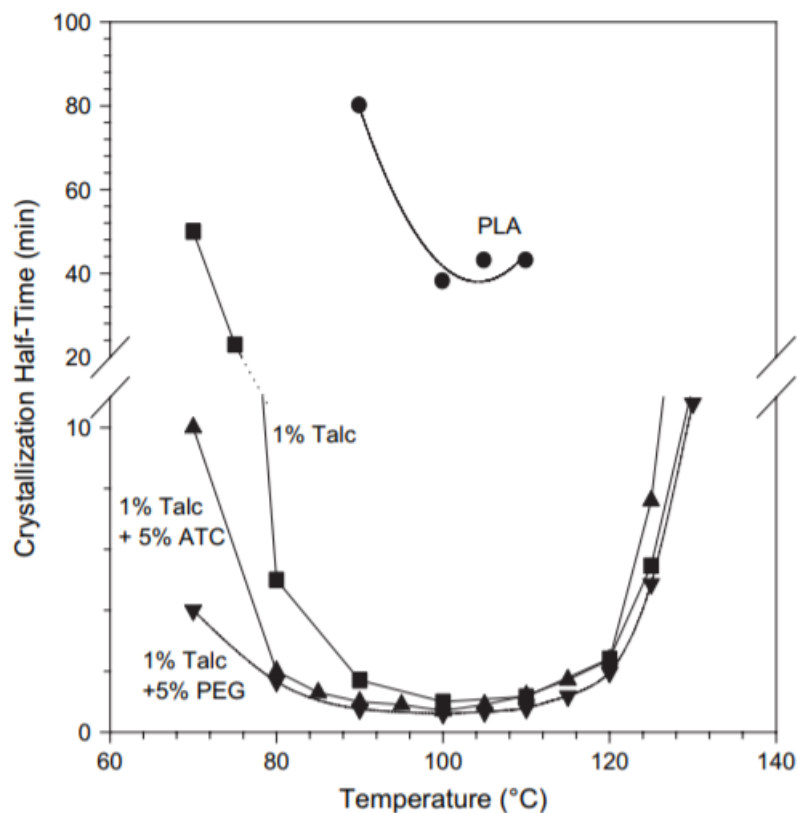


Figure 2-2. Effet de la plastification et de la nucléation hétérogène sur le temps de cristallisation du PLA sous conditions isothermes (Li and Huneault 2007).

2.3. Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Le PMMA est un polymère thermoplastique de la famille des acrylates formé par polymérisation radicalaire de l'acide méthacrylique (MMA). La Figure 2-3 montre la structure chimique du PMMA. Si le placement des groupes esters ($-\text{COOCH}_3$) latéraux par rapport à la chaîne principale suit une séquence régulière, le PMMA peut présenter des structures isotactique ou syndiotactique (Shetter 1963, O'Reilly, Bair et al. 1982). Ceci n'a qu'un intérêt académique puisque l'ensemble des PMMA commerciaux sont fabriqués par une polymérisation radicalaire non-stéréospécifique ce qui résulte en un polymère atactique. Le PMMA a une chaîne relativement rigide qui lui confère une haute viscosité (pour une masse moléculaire donnée) et une température de transition vitreuse T_g élevée, entre 110 et 130 °C (Brydson 1999).

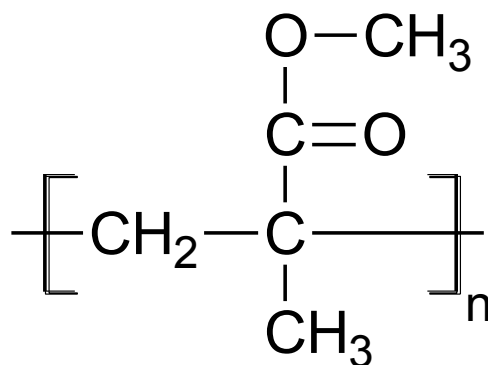


Figure 2-3. Structure chimique du PMMA.

En termes de propriétés, le PMMA possède bonne résistance mécanique à la traction, une haute dureté et résistance aux rayures, une faible absorption d'eau, une bonne résistance thermique et hydrolytique, une excellente transparence, de bonnes propriétés d'isolation thermique et une excellente résistance au vieillissement par la lumière UV (Mascia 2012, Ali, Karim et al. 2015). L'ensemble de ces caractéristiques a permis au PMMA d'être utilisé dans plusieurs domaines, surtout pour des applications qui demandent une haute transparence et résistance aux intempéries comme des vitres dans le secteur de la construction, les dômes, les pièces automobiles ou des lentilles d'appareil photo (Trotignon, Verdu et al. 1996). De plus, en raison de sa biocompatibilité et sa facilité de manipulation, le PMMA est utilisé dans de nombreux dispositifs médicaux : les dialyseurs, prothèses orthopédiques, lentilles oculaires et prothèses dentaires (Lloyd, Faragher et al. 2001, Kenny and Buggy 2003, Hendriks, van Horn et al. 2004).

2.4. Mélanges polymères

Lors du mélange de deux substances, c'est la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG_m) qui détermine si le mélange sera miscible ou non. L'énergie libre de Gibbs est la somme des contributions de l'enthalpie de mélange (ΔH_m) et de l'entropie de mélange (ΔS_m) selon :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad 2.2$$

Pour qu'un mélange soit complètement miscible, les conditions suivantes doivent être satisfaites:

- L'énergie libre de mélange doit être négative $\Delta G_m < 0$
- La deuxième dérivée de la fonction de l'énergie libre par rapport à la fraction volumique d'un des composés devrait être positive $\left(\frac{\partial^2(\Delta G_m)}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0$

où ϕ représente la fraction volumique de la composante i . La première condition permet de satisfaire l'équilibre thermodynamique et la deuxième exige que la courbe ΔG_m vs. ϕ soit toujours une fonction concave positive dans toute sa gamme de composition pour assurer la stabilité du système et empêcher la séparation de phases (Meaurio, Hernandez- Montero et al. 2014).

La contribution de l'enthalpie dans l'équation 2.2 représente l'énergie absorbée ou libérée pendant le mélange à pression constante due à l'interaction entre les molécules. Elle peut être positive, nulle ou négative. L'entropie est une mesure de l'ordre du système. Elle dépend de la quantité de combinaisons que peuvent adopter les molécules d'un système. Une définition classique de l'entropie combinatoire de mélange a été définie par Boltzmann comme :

$$\Delta S_m = k \ln \Omega \quad 2.3$$

où k représente la constante de Boltzmann et Ω représente la somme des combinaisons de molécules des composants 1 et 2 dans un réseau régulier de N cellules. La Figure 2-4 montre les arrangements de réseau pour des combinaisons solvant-solvant, solvant-polymère et polymère-polymère. Le mot solvant est pris ici au sens de molécule de faible masse molaire. La figure illustre que le nombre de configuration possible pour un mélange de petites molécules est plus élevé que pour un de polymères de masse moléculaire élevée. Ainsi le changement d'entropie pour un mélange de molécules de faible masse est beaucoup plus élevé que pour un mélange de polymères. Comme la contribution entropique à l'énergie libre de Gibbs est $-T\Delta S_m$, l'augmentation de l'entropie de mélange diminue l'énergie libre et donc contribue à la miscibilité. Ceci explique pourquoi plusieurs liquides de faible masse molaire sont miscibles

entre eux, que certains liquides de faible masse molaire peuvent être miscibles dans des polymères mais que très peu de mélanges de polymères peuvent être miscibles.

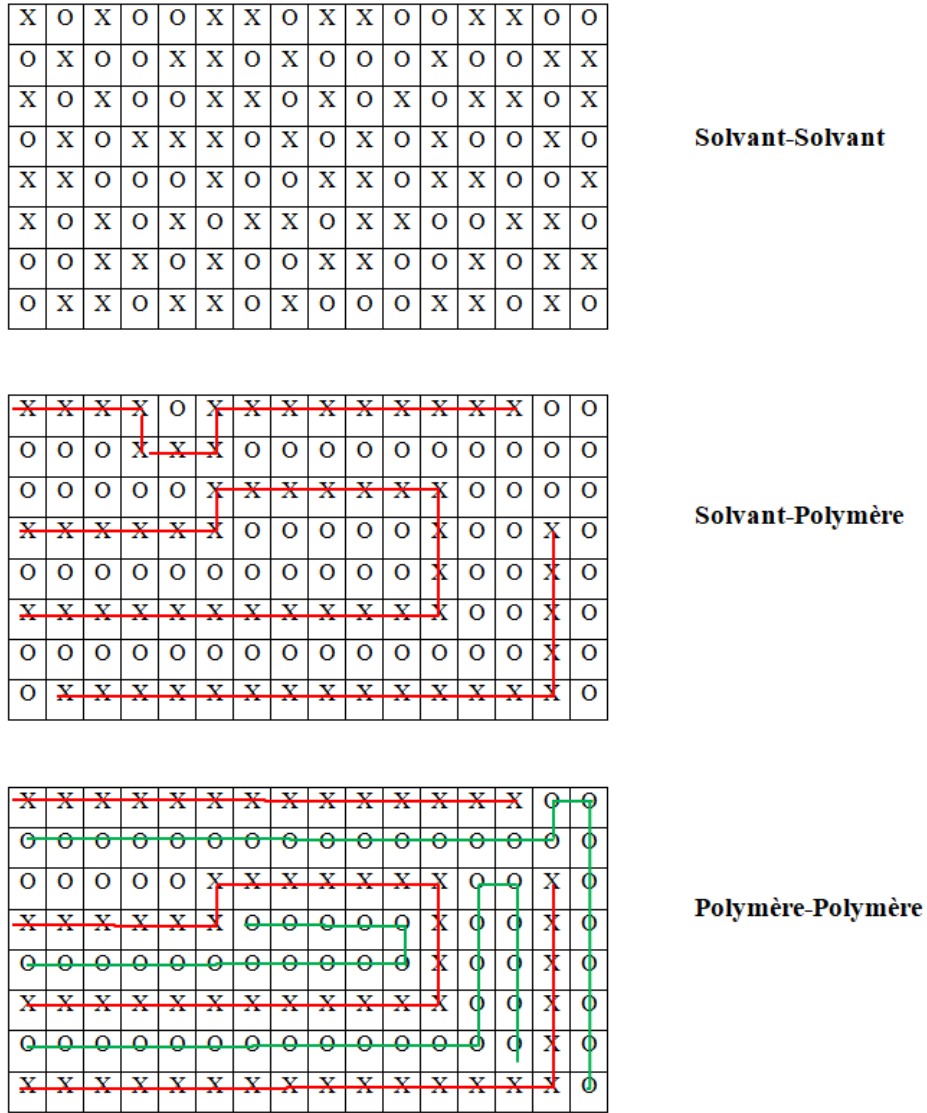


Figure 2-4 Schéma d'arrangements solvant-solvant, solvant-polymère et de polymère-polymère dans un réseau de cellules. Illustration visuelle de l'entropie combinatoire.

Postérieurement, Flory-Huggins ont défini l'entropie combinatoire en termes de la fraction volumique des composantes dans le mélange selon:

$$\Delta S_m = -RV \left(\frac{\varphi_1}{v_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{v_2} \ln \varphi_2 \right) \quad 2.4$$

où v et ϕ représentent le volume molaire et la fraction volumique respectivement des composants 1 et 2, V est le volume total et R la constante universelle des gaz parfaits. Comme la valeur de $\ln\phi_i$ est toujours négative, le ΔS_m est toujours positif tel qu'attendu. Néanmoins, comme indiqué avant, pour des molécules de masse molaire élevée cette contribution entropique devient très petite. En conséquence, pour les mélanges de polymères le terme $(-T\Delta S_m)$ est presque négligeable et c'est alors ΔH_m qui détermine la miscibilité du mélange. Dans la théorie de Flory-Huggins, l'enthalpie de mélange est définie selon :

$$\Delta H_m = RT\chi_{12}\phi_1\phi_2 \quad 2.5$$

où χ représente le paramètre d'interaction entre les composantes 1 et 2 et T est la température absolue du système. La plupart des polymères sont des mélanges d'hydrocarbures où le mélange est endothermique, ce qui est défavorable pour la miscibilité. Quelques exceptions peuvent se présenter dans des systèmes avec des structures chimiques très similaires ou ayant de fortes interactions moléculaires comme des liaisons hydrogène. Dans ces cas, la valeur du paramètre χ devient légèrement négative et conduit à une enthalpie négative de mélange (Coleman and Painter 1997). Pour un système dont l'énergie libre de mélange est très proche de zéro, l'augmentation de la température peut entraîner miscibilité à cause de l'augmentation du terme entropique. Cependant, une séparation de phases sera observée une fois que la température sera réduite (van de Witte, Dijkstra et al. 1996). En plus de jouer sur le terme entropique, la température peut aussi affecter le terme enthalpique. La Figure 2-5 illustre la séparation de phases en fonction de la température et de la composition. Lorsque la température augmente, les interactions spécifiques entre les deux composants peuvent augmenter ou s'affaiblir selon le système. Ceci peut mener à un comportement à température critique de solution inférieure (LCST en anglais) ou à une température de solution critique supérieure (UCST). Cette dernière est observée en particulier dans des mélanges non polaires de faible masse molaire (Arrighi, Cowie et al. 2010).

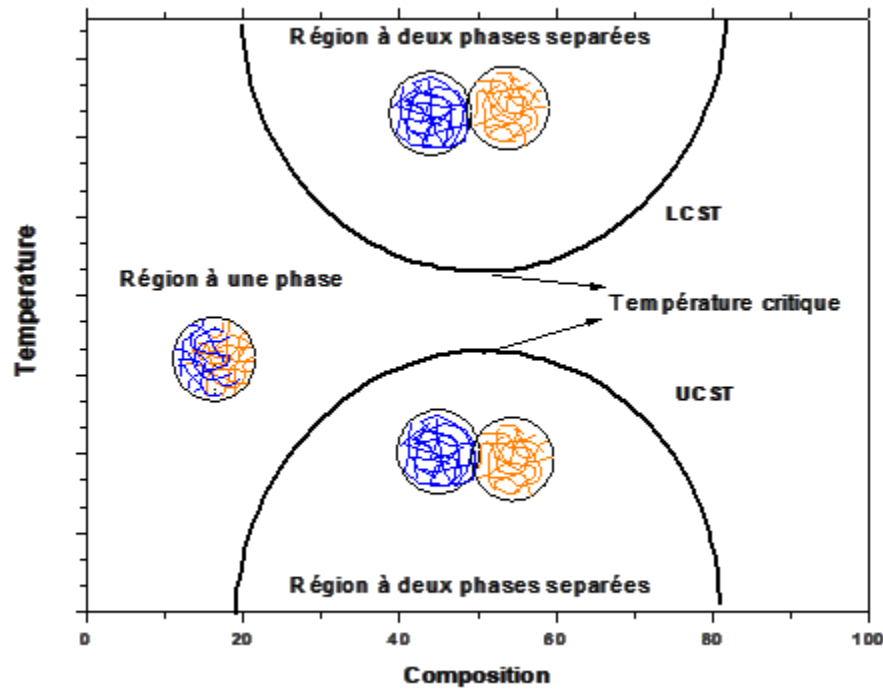


Figure 2-5 Diagramme de phase montrant le comportement LCST et UCST pour les mélanges de polymères.

2.4.1. Développement de la structure de phase dans les mélanges binaires

La déformation de gouttelettes, dans les mélanges immiscibles, a initialement été étudiée par Taylor, où une gouttelette newtonienne dans une matrice newtonienne a été mise sous un champ d'écoulement en élongation et en cisaillement (Taylor 1932, Taylor 1934). Il a observé qu'à vitesses d'élongation élevées, la gouttelette se transforme d'une sphère en un fil. Ce fil se brise en plusieurs petites gouttelettes après l'arrêt du flux par instabilité capillaire. Il a démontré que la déformation de la gouttelette dépend du rapport entre les forces visqueuses déformantes et les forces à l'interface, en proposant un nombre adimensionnel nommé comme nombre capillaire (C_a) :

$$C_a = \frac{\eta_m \dot{\gamma} r}{\gamma_{12}} \quad 2.6$$

où η_m est la viscosité de la matrice, $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement, r est le rayon de la gouttelette et γ_{12} est la tension interfaciale. Une valeur faible C_a indique des forces visqueuses faibles par

rapport aux forces interfaciales, ce qui conduit à une forme ellipsoïdale stable. En augmentant les forces visqueuses, le nombre capillaire atteint une valeur critique (C_{a-crit}) au-dessus de laquelle la déformation continue de la gouttelette se produit. Taylor a corrélé C_{a-crit} avec le rapport de viscosité entre la phase dispersée et la matrice sous écoulement simple:

$$C_{a-crit} = \frac{1}{2} \left(\frac{16\rho+16}{19\rho+16} \right) \quad 2.7$$

où ρ est le rapport de la viscosité ($\eta_{gouttelette}/\eta_{matrice}$). Ultérieurement, Grace *et al.* (Grace 1982) ont étudié l'effet du rapport de la viscosité sur C_{a-crit} sous écoulement en élongation et en cisaillement pour mélanges newtoniens. Ils ont conclu que l'écoulement élongationnel est beaucoup plus efficace dans la déformation des gouttelettes par comparaison à l'écoulement en cisaillement. La Figure 2-6 présente le nombre capillaire critique en fonction du rapport de la viscosité mise sous un champ d'écoulement en élongation et en cisaillement.

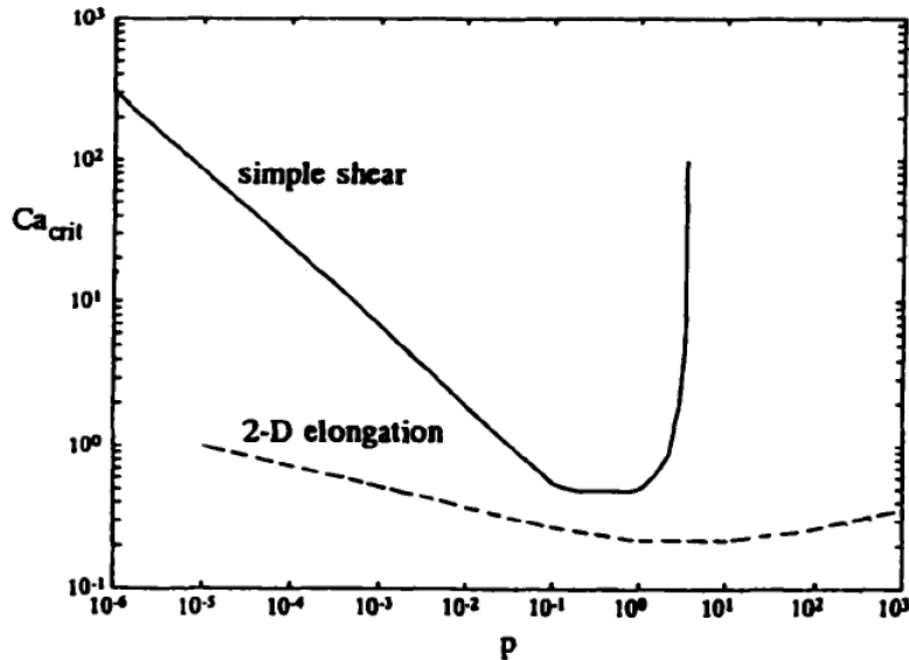


Figure 2-6. Nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité sous écoulement en élongation et en cisaillement (Grace 1982).

Dans les études de Taylor et de Grace, l'emphasis était mise sur la déformation de gouttelettes dans des écoulements viscométriques (e.g. cisaillement ou élongation pure) et on prenait pour

acquis qu'un long filament issu de la déformation d'une gouttelette allait se briser par instabilité capillaire aussitôt que l'écoulement cessait. Dans un malaxage industriel à l'état fondu, l'écoulement est beaucoup plus irrégulier et le phénomène de dispersion est contrebalancé par le phénomène de coalescence.

La Figure 2-7 représente les étapes de la coalescence dynamique de gouttelettes dans un écoulement en cisaillement (Sundararaj and Macosko 1995). D'abord, les gouttelettes sont rapprochées les unes vers les autres par le champ d'écoulement. Ensuite, la pellicule de matrice entre les deux gouttelettes s'amincit jusqu'à une valeur critique. Finalement, la rupture de la pellicule de matrice se produit par un phénomène d'instabilité interfaciale permettant de compléter la coalescence. Il faut noter que cette dernière étape ne peut se réaliser que si une tension interfaciale existe entre les composantes du mélange puisque c'est la minimisation de la surface de contact entre les deux phases qui est le moteur de l'instabilité interfaciale.

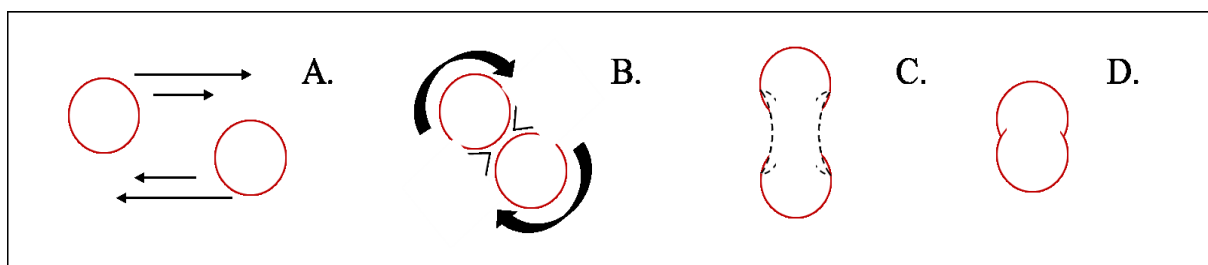


Figure 2-7. Illustration des étapes de la coalescence dynamique de gouttelettes dans un écoulement en cisaillement.

Différentes études théoriques et expérimentales sur la coalescence dans des mélanges polymères ont été rapportées dans la littérature (Tokita 1977, Elmendorp and Van der Vegt 1986, Favis and Willis 1990, Gonzalez-Nunez, Arellano et al. 2001). Par exemple, Elmendorp and Van der Vegt ont démontré que la collision entre gouttelettes est plus susceptible de conduire à une coalescence si la phase mineure est petite et si l'interface est très mobile. Cependant, ils ont montré que cette mobilité diminue avec l'usage d'agents compatibilisants, qui modifient l'interaction interfaciale en conduisant à moins de collisions gouttelettes-gouttelettes et à beaucoup moins de coalescence (Elmendorp and Van der Vegt 1986). Favis et Willis ont étudié

l'influence de la concentration volumique (φ) de la phase dispersée sur la taille de la phase résultante pour plusieurs paires de polymères non miscibles. Ils ont conclu que le grossissement et la coalescence de la phase dispersée augmentent sensiblement avec l'augmentation de la teneur en phase dispersée dans le mélange, suivant la forme $\varphi + \varphi^2$ (Favis and Willis 1990).

En augmentant la composition de la phase dispersée, le nombre de collisions augmente et par conséquent la coalescence, jusqu'à un point où se forme une première voie complètement connectée dans le mélange. Ce point est connu comme le seuil de percolation (Pötschke and Paul 2003). Le seuil de percolation a été rapporté à une fraction volumique de 0,156 pour une distribution aléatoire de particules sphériques mono-dispersées (Ravati and Favis 2010). Lorsque la concentration de la phase dispersée augmente au-delà du seuil de percolation, les niveaux de continuité augmentent jusqu'à l'obtention d'une structure entièrement interconnectée. La co-continuité est alors définie comme un système dans lequel chaque phase est 100% continue dans le mélange. La Figure 2-8 présente une description de l'évolution de la co-continuité dans un mélange binaire de polymères. La co-continuité a généralement lieu sur une plage de composition connue comme la région de continuité à deux phases, qui peut être déplacée vers une concentration plus élevée ou plus basse en fonction du rapport de viscosité et de la tension interfaciale. Une augmentation supplémentaire de la teneur de la phase mineure produit une transformation de la morphologie co-continue en une structure matrice/phase dispersée, connue comme point d'inversion de la phase (Ravati and Favis 2010). Différentes études théoriques et semi-empiriques ont été faites pour déterminer la composition d'inversion de phase en termes des conditions de mise en forme et des caractéristiques des matériaux (Bourry and Favis 1998, Steinmann, Gronski et al. 2001, Steinmann, Gronski et al. 2002).

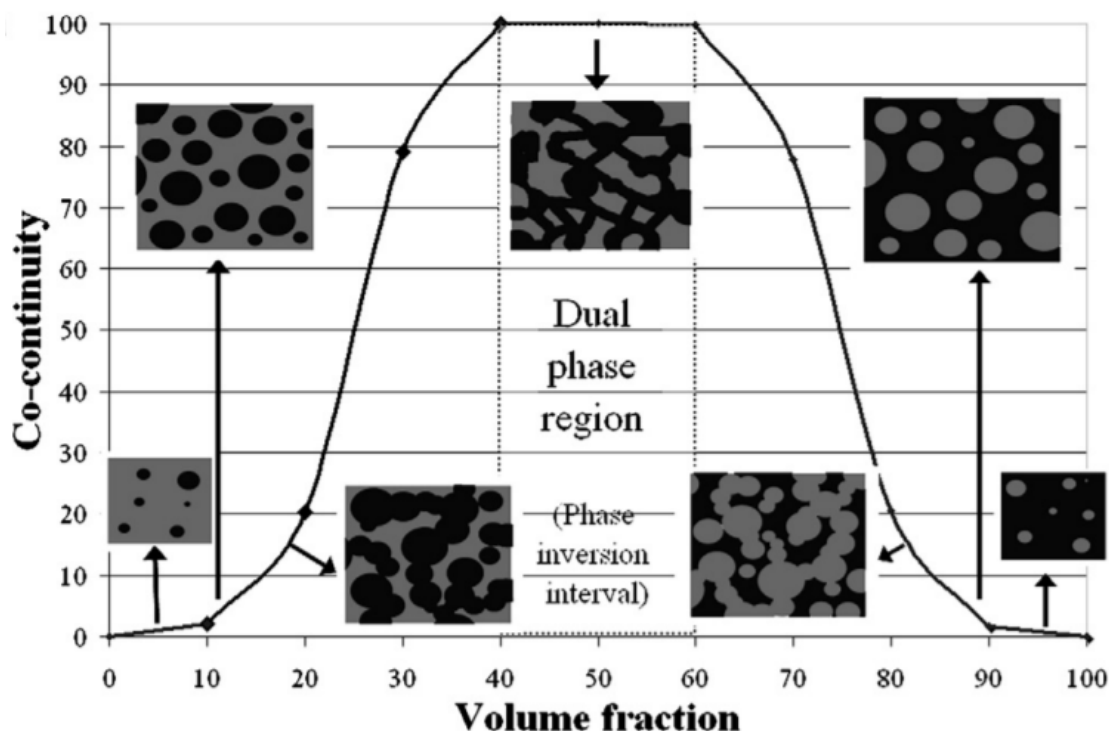


Figure 2-8. Évolution de la co-continuité dans un mélange binaire immiscible (Ravati and Favis 2010).

L'effet du rapport de viscosité sur la déformation de gouttelettes se répercute sur le malaxage en milieu industriel. En effet, Wu a montré, pour un mélange caoutchouc/polyamide, que la taille de particule augmente si le rapport de la viscosité est loin d'une valeur de 1 (soit mineur ou majeur) (Wu 1987). Favis *et al.* ont étudié l'influence de la viscosité sur la morphologie du système polycarbonate et polypropylène (PP) et ont montré une augmentation de la taille de la phase dispersée par un facteur 4 avec l'augmentation du rapport de la viscosité entre 2 et 13. De plus, ils ont vu une réduction de la taille de la phase dispersée à des rapports de viscosité inférieurs à 1 (D. and P. 1987). Bhadane *et al.* ont étudié l'effet du rapport de viscosité sur la taille de la phase dans un mélange entre PP et éthylène-propylène-diène monomère (EPDM) avec une faible tension interfaciale. Ils ont démontré que même si une petite variation du rapport de la viscosité n'affecte pas la taille des gouttelettes, une augmentation de sept fois du rapport de la viscosité augmente la taille de la phase entre 3 et 4 fois (Bhadane, Champagne et al. 2006). L'effet du rapport de viscosité dans le champ d'écoulement a également été étudié. Favis et

Therrien ont rapporté que sous un champ d'écoulement élongationnel d'une extrudeuse bi-vis, la rupture des gouttelettes dépend moins du rapport de viscosité par rapport aux champs d'écoulement en cisaillement, en utilisant un mélangeur interne (Favis and Therrien 1991). La même conclusion a été rapportée par Wildes *et al.* pour un mélange entre PC et styrène-acrylonitrile (SAN) également préparé par extrusion bi-vis (Wildes, Keskkula et al. 1999).

La taille et la forme finales des phases dans un mélange immiscible sont des paramètres structuraux importants. La Figure 2-9 présente diverses morphologies de mélange qui peuvent apparaître dans un mélange binaire. On retrouvera des morphologies de type dispersé (i.e. gouttelettes de A dans une matrice de B) aléatoire ou ordonné, des morphologies fibrillaire ou lamellaire, des morphologies en double émulsion où la phase majeure (B) est incluse à l'intérieur de gouttelettes de la phase mineure elles-mêmes dispersées dans la phase majeure et finalement des morphologies dites « co-continues » où chacune des phases forme un réseau continu. La morphologie de type dispersée est la plus courante. Les effets de la concentration de la phase dispersée, du rapport de viscosité et des conditions de mise en forme sur la morphologie de la structure gouttelette/matrice résultante ont été bien étudiés pour différents mélanges binaires immiscibles (Favis and Chalifoux 1988, Favis 1990, Favis 2000). La morphologie co-continue, fibrillaire ou lamellaire sont possibles uniquement grâce à la viscosité élevée des polymères qui permet de stabiliser des structures hors de l'état d'équilibre. Les morphologies fibrillaire et lamellaire sont obtenues par un écoulement particulier qui oriente la phase mineure alors que la morphologie co-continue est obtenue lorsque les concentrations des phases s'approchent du point d'inversion de phase. Cette dernière morphologie a également reçu une attention considérable au cours de dernières décennies (Steinmann, Gronschi et al. 2001, Hedegaard, Gu et al. 2015, Huang, Bai et al. 2016). La co-continuité est obtenue dans un domaine de composition plutôt que dans un point unique (Willemse, De Boer et al. 1998, Li and Favis 2001, Omonov, Harrats et al. 2005).

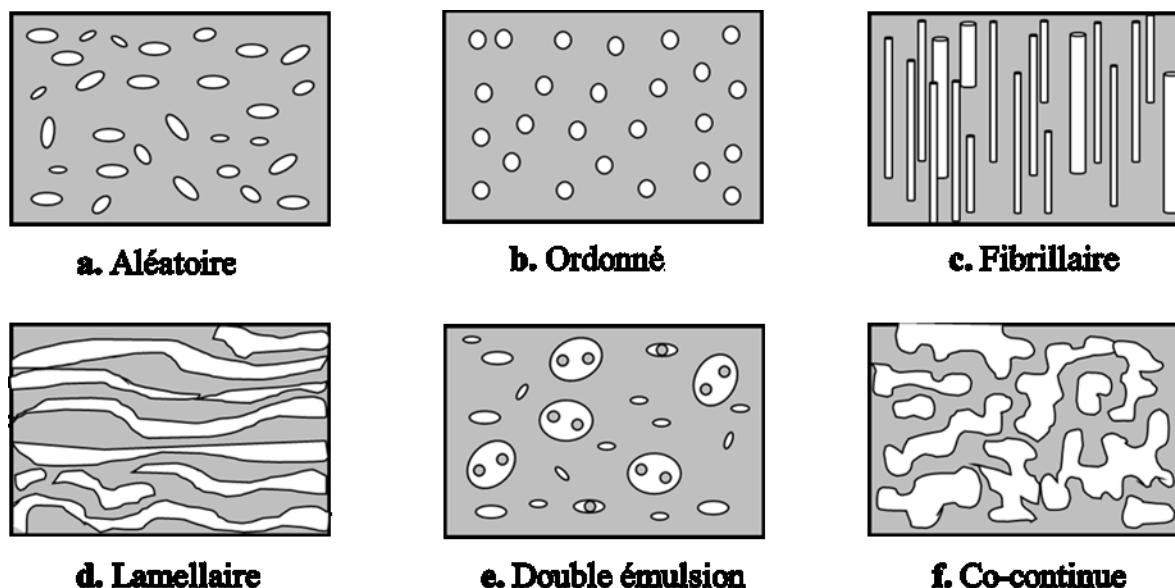


Figure 2-9. Illustration de différentes morphologies pour mélanges binaires de polymères malaxés à l'état fondu.

Pour terminer cette section, il est intéressant d'examiner comment les concepts tirés de la littérature sur les mélanges immiscibles peuvent guider notre étude avec un mélange miscible (PLA/PMMA). Dans le cas des mélanges miscibles, la tension interfaciale est égale à zéro et les composantes doivent former, à l'équilibre, une seule et même phase. Le processus de miscibilisation, toutefois, n'est pas instantané. En particulier, dans les mélanges polymères fait à l'état fondu, les vitesses de diffusion sont ralenties par la faible mobilité (i.e. forte viscosité) des composants et la solubilisation est donc un processus relativement lent si on compare aux mélanges de faibles masses molaires. L'action de malaxage rencontré dans les équipements de mise en forme des polymères peut donc jouer un rôle important pour accélérer la solubilisation, de la même façon que l'on arrivera à dissoudre plus rapidement du sucre dans un café en agitant vigoureusement. Si on se base sur la littérature sur les mélanges immiscibles, on peut présumer que le rapport de viscosité entre la composante mineure et la composante majeure du mélange sera un paramètre important. Puisqu'un rapport de viscosité près de 1 favorise la déformation, on peut supposer qu'il favoriserait la réduction de la taille de la phase mineure permettant ainsi d'augmenter la surface de contact entre les composantes et de diminuer les parcours de diffusion menant à la formation d'une phase unique. Malheureusement, il n'y a actuellement pas de

littérature permettant de quantifier ces effets. Il est bon de noter aussi que sans tension interfaciale, le bris de filaments ou de feuilles n'est pas possible puisque les instabilités interfaciales seront supprimées. De même, la coalescence sera impossible puisqu'elle nécessite aussi une tension interfaciale pour se réaliser.

2.4.2. Méthodes pour caractériser la miscibilité des mélanges

Un mélange de polymères miscibles est un mélange qui ne présente qu'une seule phase. En pratique, la détermination expérimentale de la miscibilité d'un mélange de polymères n'est toutefois pas exempte d'ambiguïtés. En effet, un système peut sembler avoir une seule phase s'il est examiné à des échelles de longueur suffisamment grandes, mais il peut présenter des fluctuations de concentration à l'échelle du rayon de giration moyen du polymère. Pour cette raison, de multiples techniques expérimentales devraient être utilisées pour évaluer sans équivoque la miscibilité d'un mélange. Il existe une grande variété de méthodes expérimentales qui peuvent être utilisées pour évaluer la miscibilité entre polymères. D'une manière générale, les méthodes pour évaluer la miscibilité de mélanges peuvent être divisées dans quatre grandes catégories :

- La mesure des transitions thermiques ou de relaxation, en particulier de la transition vitreuse.
- Les observations directes de la morphologie des phases et les méthodes de diffusion de la lumière.
- Les mesures liées aux mesures pression, volume, température (*PVT*).

L'observation de la transition vitreuse des polymères est un des critères les plus utilisés dans la littérature pour établir si un mélange polymère est monophasé ou biphasé. Si le mélange possède une seule transition vitreuse, à une température T_g , intermédiaire entre les T_g des composants, on conclut que le mélange est constitué d'une seule phase et donc qu'il est miscible. En revanche, un système non miscible affichera les deux T_g distinctes qui correspondent aux transitions des composants purs. Pour la détermination de la T_g de polymères, différentes

techniques peuvent être utilisées telles la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse mécanique dynamique (DMA), la spectroscopie diélectrique (DRS) et la résonance magnétique nucléaire (NMR) (Arrighi, Cowie et al. 2010). De toutes ces techniques, la DSC est de loin la plus utilisée en raison de sa simplicité et de sa vitesse de mesure (Schué 2000). En plus de permettre de mesurer la T_g , la DSC permet de mesurer la capacité thermique, la température de fusion (T_m) et l'enthalpie de fusion (ΔH_m). Cependant, puisque la technique DSC est basée sur les mouvements de segment de chaîne macromoléculaire, elle n'est en mesure de sonder la séparation de phase qu'à partir d'une échelle de ségrégation d'environ 100 Å. De plus, pour une évaluation fiable du comportement de phase, la différence entre les T_g des composants purs doit être supérieure à 10 °C afin de pouvoir les distinguer (Cowie 1989). Dans le cas de la DMA, il s'agit d'une technique qui mesure la relaxation des phases à partir du comportement viscoélastique des matériaux. Elle peut détecter la ségrégation des phases à l'échelle de 50 à 100 Å, dans une gamme de fréquence entre 0.01 et 100 Hz.

Dans la deuxième catégorie, des techniques comme la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (SEM), la microscopie électronique à transmission (TEM), la microscopie à force atomique (AFM) sont sensibles à la taille et à la structure du mélange, en offrant un moyen direct de visualiser la morphologie et/ou la cinétique de séparation des phases. La diffusion de la lumière est utilisée pour évaluer la turbidité d'un matériau et révéler la présence de points de dispersion avec des indices de réfraction différents, tels que la présence de cristaux ou de régions à phases séparées dans le mélange. Cette turbidité est observée visuellement en utilisant une cellule photoélectrique ou un spectrophotomètre UV-visible. L'ensemble des points de turbidité définit les courbes de points nuage (CPC) qui suivent de près la courbe binodale (Manias and Utracki 2014). Pour les mélanges de polymères, le CPC peut être déterminé en préparant des films pour une large gamme de compositions. Cependant, la technique de la diffusion de lumière est limitée à des films ayant une épaisseur supérieure à 1 µm. De plus, la technique n'est pas applicable si la différence entre les indices de réfraction des polymères n'est pas suffisante. Finalement, la technique ne permet de détecter la ségrégation qu'à une échelle de la longueur d'onde de la lumière utilisée (200-700 nm), donc à une échelle beaucoup plus grossière que la DSC ou la DMA. Dans les cas des techniques microscopiques, la SEM a une résolution limitée à environ 10 nm et est utile pour la caractérisation des surfaces et la détermination de la topographie de surface. La limitation de la SEM est qu'il n'est pas

toujours facile d'obtenir un contraste entre les phases, ce qui peut induire une fausse perception de miscibilité. Finalement, la TEM a une meilleure résolution s'approchant plutôt de 1nm et peut aussi être très utile pour détecter une séparation de phase, en particulier dans la caractérisation de copolymères à blocs (Hobbs and Watkins 2000).

D'autres techniques de diffusion comme la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) et la réflectivité neutronique (NR) sont aussi utilisées dans l'étude de la miscibilité. Elles permettent de mesurer les paramètres d'interaction, la conformation locale de la structure, la taille des domaines et la cristallinité (Sharma 2014). La SAXS ou la SANS permettent des mesures des longueurs d'onde beaucoup plus courtes et, par conséquent, donnent des informations sur les hétérogénéités de densité des électrons ou des neutrons respectivement, qui sont de l'ordre de 10 à 1000 Å (Arrighi, Cowie et al. 2010). La SAXS a été principalement utilisée pour étudier la morphologie des mélanges semi-cristallins, affectés par la composition, la vitesse de cristallisation et l'ajout de compatibilisants. Cependant, elle peut être utilisée pour étudier les structures locales dans les mélanges de polymères fondus, par exemple dans les régions des interphases ou pour déterminer la température spinodale et binodale (Manias and Utracki 2014).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a aussi été utilisée dans certains cas pour étudier la miscibilité et l'interaction des composants dans un mélange polymère. Elle permet d'identifier le mécanisme d'interaction entre les composants du mélange. Par exemple, Aouachria et Bensemra ont utilisé la FTIR pour montrer la miscibilité entre le PMMA et le polychlorure de vinyle (PVC). Ils ont rapporté un déplacement du pic carbonyle (C=O) correspondant au PMMA vers un plus faible nombre d'onde, à cause de l'interaction spécifique avec l'hydrogène des groupes (CHCl) du PVC (Aouachria and Belhaneche-Bensemra 2006).

En ce qui concerne les mesures PVT , normalement les changements du volume spécifique sont évalués en fonction de la température et/ou de la pression. Chaque discontinuité dans le taux de changement de volume avec la température peut être considérée comme une région de transition de phase. Alors dans un mélange binaire de polymères non miscibles, on devrait observer deux discontinuités le long de la courbe dV/dT vs T correspondant aux transitions des phases respectives. Les valeurs obtenues des mesures PVT peuvent aussi être utilisées avec les modèles

des équations d'état pour faire des prédictions sur la miscibilité attendue entre deux ou plus polymères (Walsh, Graessley et al. 1992).

La Figure 2-10 présente un résumé des principales techniques utilisées pour l'évaluation de la miscibilité de mélanges polymériques et leurs limites. La taille de domaine (1-5) peut être prise comme référence selon ce que l'étude cherche. Alors, le domaine 1 donnera une information à l'échelle interatomique, le domaine 2 peut montrer le comportement moléculaire comme des sphérulites, le domaine 3 sera utile pour les agrégats comme l'addition des charges, le domaine 4 montrera correctement la dispersion des renforts et le domaine 5 sera utile pour détecter des pores.

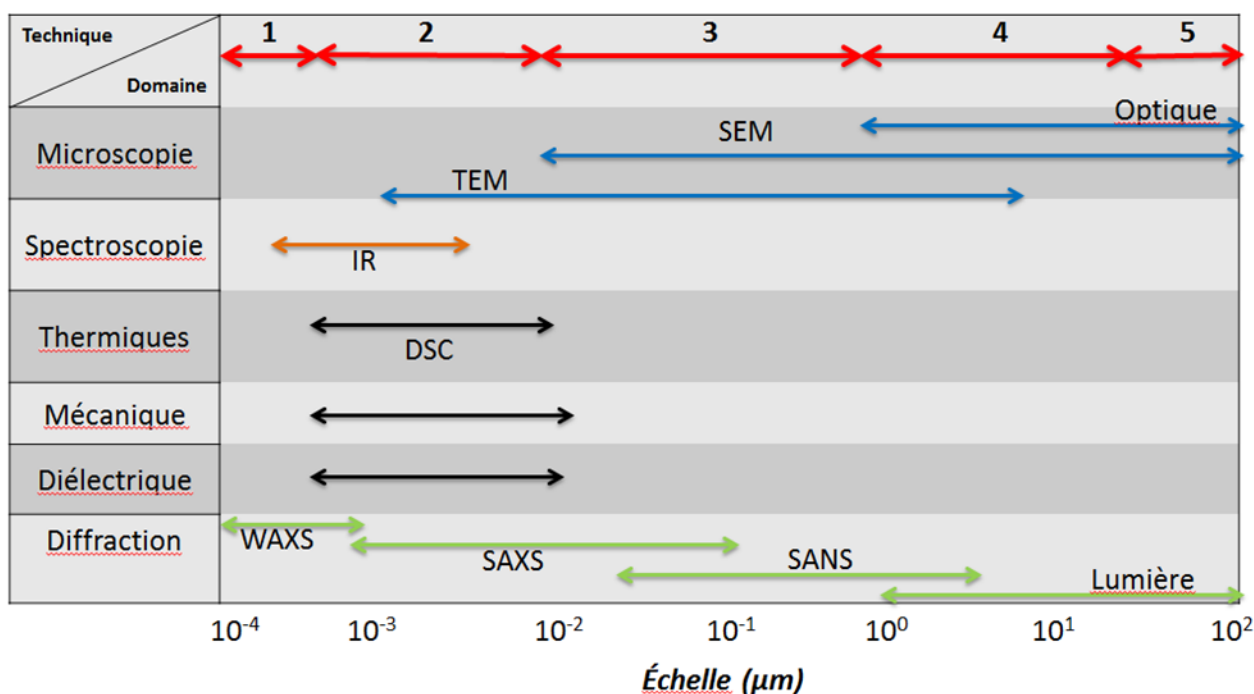


Figure 2-10 Domaines approximatifs des techniques expérimentales pour étudier la morphologie de mélange.

Pour conclure, il faut réaliser que lorsqu'un mélange est rapporté comme miscible, il faut tenir compte de la technique utilisée et considérer que le mélange possède une seule phase à l'échelle de ségrégation investiguée. Par exemple, un mélange pourrait sembler être homogène par l'étude de la transparence en montrant qu'il n'y a pas d'hétérogénéités à l'échelle de la longueur d'onde de la lumière. Cependant, la calorimétrie ou les techniques mécaniques dynamiques pourraient

montrer deux températures de transition vitreuse et donc une séparation de phase à l'échelle investiguée de 100 Å.

2.5. Le mélange PLA/PMMA

L'étude du mélange PLA/PMMA a été rapportée dans la littérature pour la première fois par Eguiburu *et al.* qui ont mélangé deux grades différents de PLA (amorphe PDLA et semi-cristalline PLLA) avec le PMMA en utilisant la méthode par solvant de solution-précipitation. Ils ont rapporté que les mélanges de PDLA/PMMA montraient une seule T_g dans toute la gamme de composition. Par contre, les mélanges de PMMA avec PLA semi-cristallin présentaient une séparation de phases. Cependant, les mélanges PLLA/PMMA ne montraient qu'une seule phase si le mélange était soumis à un chauffage jusqu'à 200 °C suivi d'un refroidissement rapide jusqu'à température ambiante (Eguiburu, Iruin et al. 1998). Plus tard, Zhang *et al.* ont reproduit les mélanges PLA/PMMA préparés par solution-précipitation et les ont comparés avec ceux préparés par solution-évaporation. Ils ont conclu que la méthode de préparation avait un effet sur la miscibilité, car les mélanges préparés par solution/précipitation étaient miscibles alors que ceux préparés par solution-évaporation montraient une séparation de phases même après un traitement thermique (Zhang, Zhang et al. 2003).

Une étude subséquente par Li et Woo a montré qu'une réversibilité de phase existait pour le mélange PLA/PMMA puisque le mélange passait d'une région immiscible à une région miscible lorsqu'il était chauffé. Ils ont conclu que la miscibilité était accomplie lors du chauffage du mélange lorsque la température dépassait la température critique supérieure (UCST). Cette température critique augmentait avec la masse molaire du PMMA. De plus, ils ont montré que cette température critique était une transition thermodynamique et n'était pas due aux réactions chimiques telles que la transestérification (Li and Woo 2008). Ils ont aussi déterminé l'effet de la tacticité du PMMA sur sa miscibilité avec le PLA et ont conclu que le PMMA atactique et le PMMA syndiotactique présentaient une miscibilité avec le PLA. Le PMMA isotactique était immiscible jusqu'à sa température de dégradation mais il faut mentionner que le PMMA isotactique utilisé dans l'étude était de masse molaire beaucoup plus élevée ce qui pouvait fausser la comparaison avec les PMMA atactique et syndiotactique (Li and Woo 2008).

Différents auteurs ont fait des études subséquentes sur la miscibilité des mélanges de PLA/PMMA préparés par malaxage à l'état fondu. Shirahase *et al.* ont étudié le mélange entre le PLA semi-cristallin et le PMMA préparé avec un broyeur à deux cylindres à 180 °C. Ils ont rapporté que le mélange était complètement miscible, car une seule T_g et un seul temps de relaxation par composition ont été obtenus (Shirahase, Komatsu et al. 2006). Samuel *et al.* ont aussi rapporté que les mélanges PLLA/PMMA malaxés par extrusion bivis à 210°C étaient miscibles dans toute leur gamme de composition en montrant une grande transparence. Bien qu'ils rapportaient que le mélange était miscible, ils ont rapporté qu'il était possible de contrôler la morphologie permettant de passer d'une morphologie de phase dispersée à une morphologie homogène selon les paramètres moléculaires du PLLA et PMMA (Samuel, Raquez et al. 2013). En effet, la masse molaire du PMMA a un effet important sur sa miscibilité avec le PLA. Le *et al.* ont examiné l'effet de deux grades de PLLA avec différentes masses molaires (118 et 316 kDa) sur la miscibilité avec le PMMA lorsque préparés par extrusion monovis à 200 °C. Ils ont conclu que les mélanges étaient immiscibles en concluant qu'il adoptait une morphologie co-continue. Malheureusement, ils n'ont pas rapporté la masse molaire du PMMA utilisé (Le, Lehman et al. 2006). Récemment, Anakabe *et al.* ont aussi conclu que le mélange PLA/PMMA préparé via malaxage par extrusion bivis était immiscible, mais ils ont confirmé que dans les tests de calorimétrie une seule phase était obtenue lors du deuxième chauffage (Anakabe, Zaldua Huici et al. 2015). Ces résultats contradictoires ont été associés à la masse molaire du PMMA. En effet, la masse molaire du PMMA utilisé par Anakabe *et al.* était de 70 000 g/mol tandis que Samuel *et al.* ont utilisé deux valeurs plus petites de 37 000 et 52 000 g/mol (Samuel, Raquez et al. 2013, Anakabe, Zaldua Huici et al. 2015).

En termes de propriétés, la présence du PMMA joue un rôle important sur la cristallinité du PLA. Samuel *et al.* ont rapporté que la cristallisation du PLLA était diminuée dans des formulations contenant 20% de PMMA et inhibée à partir de 50% de PMMA (Samuel, Raquez et al. 2013). Cette diminution de la cristallinité a également été trouvée dans la région de co-continuité des mélanges immiscibles (Le, Lehman et al. 2006). Anakabe *et al.* et Canetti *et al.* ont aussi rapporté la diminution du taux de cristallinité du PLA en présence du PMMA, indépendamment de la méthode de préparation (Canetti, Cacciamani et al. 2014, Anakabe, Zaldua Huici et al. 2015). Cependant, si le mélange est soumis à un recuit à haute température, la fraction cristallisable du PLA se déplace en formant des cristaux hors de la région amorphe

PLA/PMMA. La Figure 2-11 montre des micrographies optiques de la croissance des sphérulites du mélange PLA/PMMA (70/30) à différentes températures de cristallisation (T_c). La taille moyenne de la sphérulite augmente avec la température de cristallisation en raison d'une diminution de la vitesse de nucléation (Canetti, Cacciamani et al. 2014).

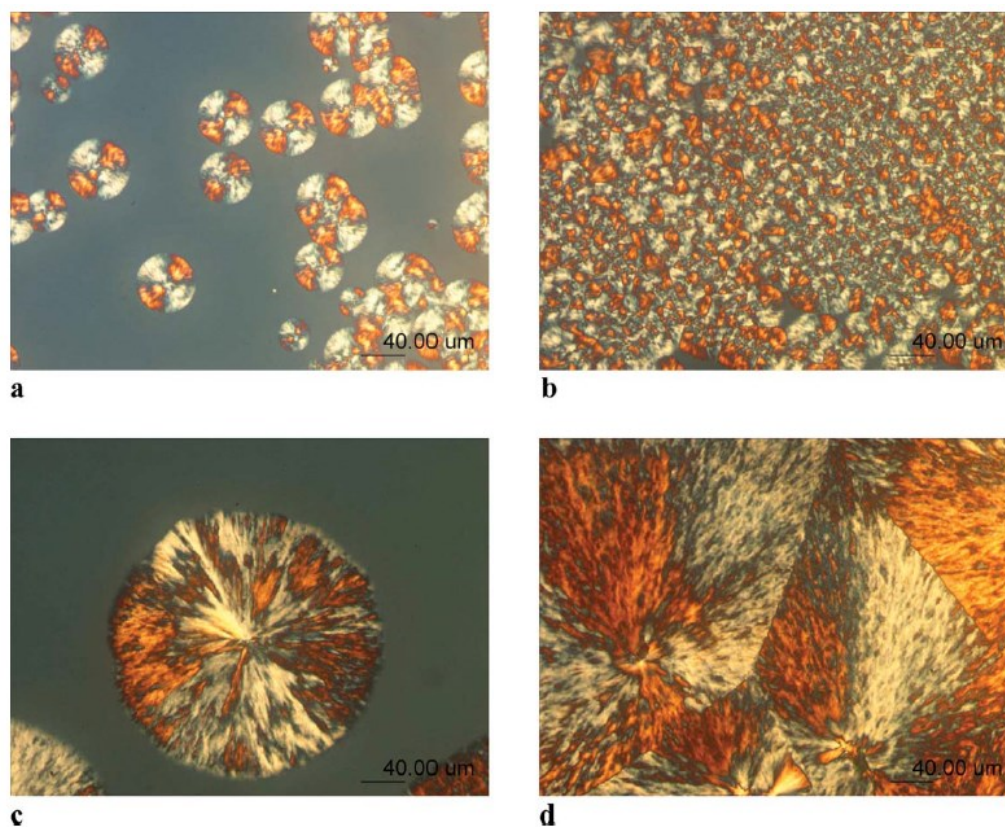


Figure 2-11. Micrographes optiques du mélange PLA/PMA (70/30) pendant et à la fin de la cristallisation isotherme à 130 °C (a-b) et à 145 °C (c-d) (Canetti, Cacciamani et al. 2014).

En plus de la cristallisation, les propriétés comme la résistance à l'hydrolyse et la perméabilité aux gaz ont été évaluées pour les mélanges PLA/PMMA. Shirahase *et al.* ont rapporté que la résistance à l'hydrolyse du mélange PLA/PMMA était modulée par la teneur en PMMA. De manière inattendue, la vitesse de dégradation était accélérée dans les mélanges contenant moins de 30% de PMMA en comparaison avec celle du PLA pur. Une fois au-dessus du 30%, le PMMA a décéléré considérablement la vitesse de dégradation du mélange (Shirahase, Komatsu et al. 2006). Samuel *et al.* ont étudié la perméabilité de mélanges miscibles PLA/PMMA à l'O₂,

CO₂, et N₂. Ils ont rapporté que le coefficient de perméabilité était réduit de 45 et de 70% dans les formulations contenant 20 et 40% de PMMA, respectivement. Ceci montre que l'ajout de PMMA au PLA peut fournir une meilleure barrière aux gaz CO₂ et O₂ dans les applications d'emballages alimentaires (Samuel, Raquez et al. 2013).

Contrairement au PLA, les propriétés mécaniques de mélanges PLA/PMMA n'ont pas fait l'objet de beaucoup d'études dans la littérature. Anakabe *et al.* ont étudié les propriétés mécaniques de mélanges partiellement miscibles de PLA/PMMA et ont rapporté que la résistance en traction ainsi que le module de Young diminuaient avec l'ajout de PMMA (Anakabe, Zaldua Huici et al. 2015). La résistance aux chocs de mélanges complètement miscibles a été évaluée par Samuel *et al.* Ils ont rapporté que les formulations contenant moins de 40% de PMMA possédaient une résistance aux chocs Izod similaire au PLA pur et les formulations contenant plus de 50% de PMMA avaient une résistance aux chocs intermédiaire entre le PLA pur et le PMMA pur (Samuel, Raquez et al. 2013).

2.6. Charges et renforts

Les charges et renforts sont des particules généralement minérales qui, ajoutées aux polymères, permettent de modifier leurs propriétés physiques, thermiques, mécaniques, électriques, la stabilité dimensionnelle ou simplement de diminuer le coût global du matériau. Les effets conférés aux polymères dépendent de la teneur ajoutée, de la nature chimique, de la taille de particule et de la forme de la charge utilisée. La Figure 2-12 présente les formes typiques des renforts utilisées dans les systèmes polymères. Il est possible de combiner différentes formes de particules pour obtenir des géométries plus complexes qui conféreront des propriétés spécifiques.

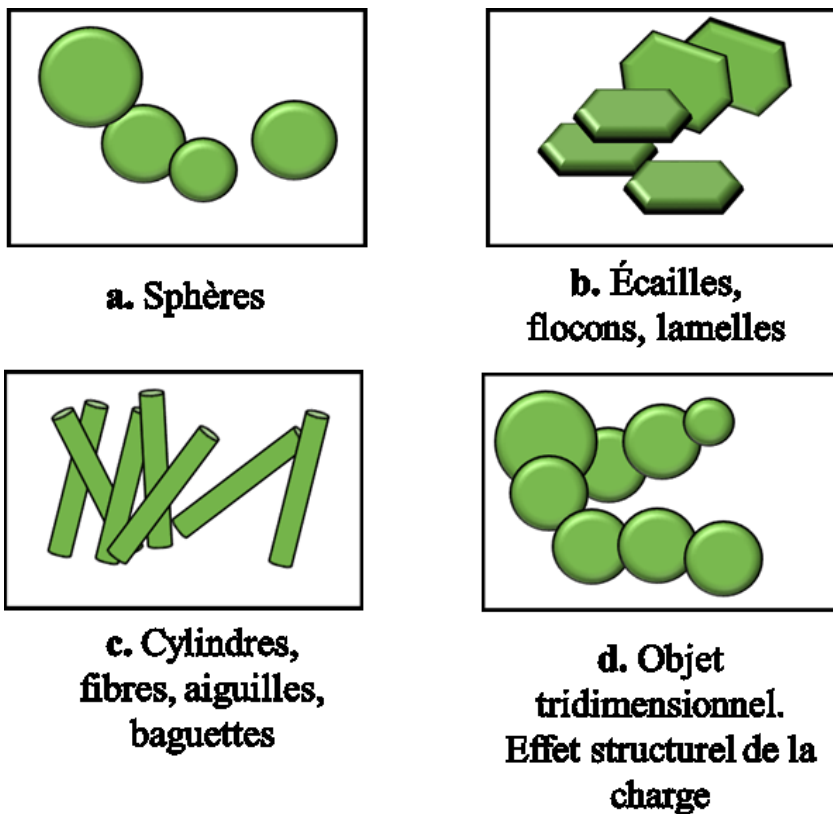


Figure 2-12. Formes typiques des charges utilisées dans les polymères.

D'une manière générale, les renforts sphériques n'ont pas un effet aussi important sur les propriétés mécaniques et seront parfois seulement utilisés comme agent de remplissage inerte qui remplace un certain volume de polymère dans le matériau. Des exemples de renforts sphériques sont la farine de bois, le carbonate de calcium, la silice (amorphe ou cristalline). Elles ont été utilisées spécialement pour diminuer le coût de l'opération de moulage, diminuer le retrait des pièces moulées, et améliorer les propriétés du matériau fini telles que la résistance à l'abrasion ou l'apparence de la surface (Xanthos 2010). Certains renforts sphériques tels le noir de carbone et la fumée de silice sont si fins qu'ils s'agglomèrent et prennent toujours soit la forme d'agglomérats ou de véritables réseaux tridimensionnels. D'autre part, les renforts fibreux ont une interaction plus importante entre leur surface et la matrice polymère, ce qui entraîne une amélioration importante de la rigidité et de la résistance à la traction sans perdre trop en résistance aux chocs. À cause de l'orientation pendant la mise en forme, les fibres entraînent une anisotropie des propriétés mécaniques du matériau. Les plus couramment employées dans les matières plastiques sont les fibres de cellulose, de polyester, de polyamide, de verre, de

carbone et d'aramide (Xanthos 2010). Les renforts lamellaires tels le talc et le mica ont aussi un effet de renforcement élevé mais confère moins d'anisotropie que les renforts fibreux.

Différentes études sur l'effet des charges et renforts dans le PLA peuvent être trouvées dans la littérature. L'ajout des fibres de lin, de kénafe, de cellulose, de verre et de carbone a été utilisé pour l'amélioration des propriétés mécaniques du PLA (Nishino, Hirao et al. 2003, Oksman, Skrifvars et al. 2003, Huang 2009, M., Kent et al. 2009, Jazzkiewicz, Bledzki et al. 2013, Siengchin 2014, Dhar, Tarafder et al. 2015). Par exemple, Oksman *et al.* ont rapporté que l'addition de 30 et 40% de fibres de lin peuvent augmenter de 50% la résistance à la traction du PLA en comparaison aux composites équivalents qui utilisaient le PP comme matrice polymère (Oksman, Skrifvars et al. 2003). De sa part, Nishino *et al.* ont étudié l'effet de l'addition de fibres de kénafe de 1 mm de longueur dans le PLA. Ils ont montré un incrément de la résistance et du module de Young en traction à cause de l'augmentation de la vitesse de cristallisation du PLA. De plus, ils ont rapporté une bonne dispersion des fibres dans la matrice même à des teneurs de 70% en volume (Nishino, Hirao et al. 2003). Au niveau des charges minérales, l'addition de talc au PLA a considérablement augmenté plusieurs de ses propriétés : vitesse de cristallisation, rigidité, stabilité à hydrolyse et propriétés barrière entre autres (Li and Huneault 2007, Harris and Lee 2008, Fengmei, Tao et al. 2012, A. and N.L. 2014, Ouchiar, Stoclet et al. 2015). Par exemple, Harris *et al.* ont rapporté que l'addition de seulement 2% de talc pouvait réduire le temps de demi-cristallisation par plus de 50 fois par rapport au PLA pur (Harris and Lee 2008) et Shakoore *et al.* ont montré que l'addition de 30% de talc pouvait augmenter le module de Young du PLA de 4 à 9 GP (A. and N.L. 2014). Des particules d'hydroxyapatite (HA) et de sulfates de baryum et calcium ont été utilisées avec le PLA pour des applications dans le champ biomédical pour la réparation des os (Gültekin, Tihminlioğlu et al. 2004, Chunjuan, Jianping et al. 2005, Zhang, Liu et al. 2005, Yang, Wang et al. 2015). Zhang *et al.* ont rapporté une bonne adhésion entre le PLA et le HA en permettant une amélioration autour de 28% de la résistance à la flexion par rapport au HA pur (Zhang, Liu et al. 2005). Pour sa part, Yang *et al.* ont montré une augmentation de l'élongation à la rupture du PLA quand 15% de sulfate de baryum est ajouté (Yang, Wang et al. 2015). L'ajout de nanotubes de carbone et de graphène a aussi été étudié dans le but d'augmenter la conductivité électrique et thermique du PLA pour des applications électroniques. Par exemple, Wu *et al.* ont comparé l'effet du noir de carbone, des nanotubes de carbone (CNT) et la combinaison des deux sur la conductivité

électrique du PLA. Ils ont conclu que la combinaison des deux types de particules entraîne la meilleure alternative, car les particules de CNT forment des ponts avec le réseau de noir de carbone, ce qui crée un réseau électrique à l'intérieur du matériau (Wu, Lv et al. 2015).

D'autre part, pour le cas particulier du mélange PLA/PMMA il n'y pas beaucoup d'études qui rapportent l'effet des charges sur les propriétés du mélange. Hao *et al.* ont étudié l'effet de la nanosilice sur l'interaction de la structure PLA/PMMA et ont conclu que les particules de nanosilice avaient plus d'affinité avec la phase PLA, en induisant une séparation de phase (Hao, Kaschta et al. 2016). Cependant, une communication récente a étudié la localisation du graphène dans un mélange immiscible de PLA/PMMA et signale que le graphène se fixe plus dans la phase PMMA en raison d'un meilleur mouillage (Paydayesh, Arefazar et al. 2016). L'ajout de particules molles pour réduire la rigidité du mélange a aussi été évalué. Amani *et al.* ont comparé l'effet de différents modifiants chocs commerciaux sur les propriétés mécaniques des mélanges PLA/PMMA. Ils ont trouvé que la résistance aux chocs des mélanges ayant jusqu'à 30% de PMMA pouvait être améliorée en permettant d'atteindre un meilleur allongement à la rupture et des contraintes au seuil et un module de rigidité comparable à l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS). Cependant, une perte en module de Young et contrainte de rupture était observée après l'ajout de tous les modifiants chocs (Amani, Cédric et al. 2016).

CHAPITRE 3. MÉTHODOLOGIE

3.1. Matériaux

Pour la première partie de l'étude, dédiée aux mélanges binaires, trois types de PLA et deux types de PMMA ont été utilisés. Les trois grades de PLA ont été sélectionnés en considérant leur pureté énantiomérique et par conséquent, leur capacité à cristalliser. Il s'agit des grades commerciaux *IngeoTM* 6060D, 4032D et 3100HP produits par *Natureworks LLC*. Le PLA 6060D contient environ 11% en fraction d'isomère *D*-, alors il est considéré complètement amorphe. Cette fraction est inférieure dans les grades 4032D et 3100HP, autour de 2 et 0.5 % respectivement (Al-Itry, Lamnawar et al. 2015, Vadas, Kmetykó et al. 2018), ce qui leur permet de cristalliser lors du refroidissement. Tout au long de ce document, les trois grades sont désignés respectivement comme *a*-PLA, *c*-PLA et *hc*-PLA où la lettre *a* fait référence à la nature amorphe, la *c* à la nature semi-cristalline et la *hc* à la haute pureté énantiomérique et la capacité à cristalliser plus élevée pour ce dernier grade. Du côté des acryliques, les grades commerciaux *Plexiglass[®]* V826 et V920 de la compagnie *Arkema* ont été sélectionnés. Il s'agit dans les deux cas d'un homopolymère de méthacrylate de méthyle destiné à des applications en moulage par injection et en extrusion. Cependant, les deux grades de PMMA diffèrent en termes de leur viscosité à l'état fondu dû à la différence de masse molaire. Dans le présent document, ils sont référés comme de haute et de basse viscosité, soit *hv*-PMMA et *lv*-PMMA pour les grades V826 et V920 respectivement.

Dans la deuxième partie du projet, l'influence des particules minérales sur les propriétés des mélanges polymères binaires a été étudiée. À cet effet, le carbonate de calcium, l'argile et le quartz ont été utilisés. Les trois types de particules ont été sélectionnés car ce sont des minéraux utilisés couramment en industrie. Le but de l'étude est d'évaluer en détail leur influence sur le mélange PLA/PMMA. Les grades spécifiques choisis sont : *Omyacarb UF* produit par *Omya[®]* pour le carbonate de calcium avec une taille de particule moyenne de 0.7 μm , *Kamin 35* de la compagnie *KaMin LLC* pour l'argile avec une taille de particule moyenne de 7 μm , et *Imsil A-10* produit par *Sibelco* pour le quartz avec une taille de particule moyenne de 2.4 μm . Les surfaces spécifiques des minéraux, mesurées par analyse Brunauer-Emmett-Teller (BET), sont respectivement de 10.3 m^2/g , 11.2 m^2/g et 5.5 m^2/g . La Figure 3-1 présente des images prises

par microscopie électronique à balayage pour montrer les différences morphologiques entre les particules minérales utilisées. L'argile présente une morphologie de plaquettes en forme lamellaire. Les particules du quartz sont des particules irrégulières avec une tendance à former des agglomérats autour de la particule principale. Finalement, le carbonate de calcium présente des particules plus régulières en forme des sphères.

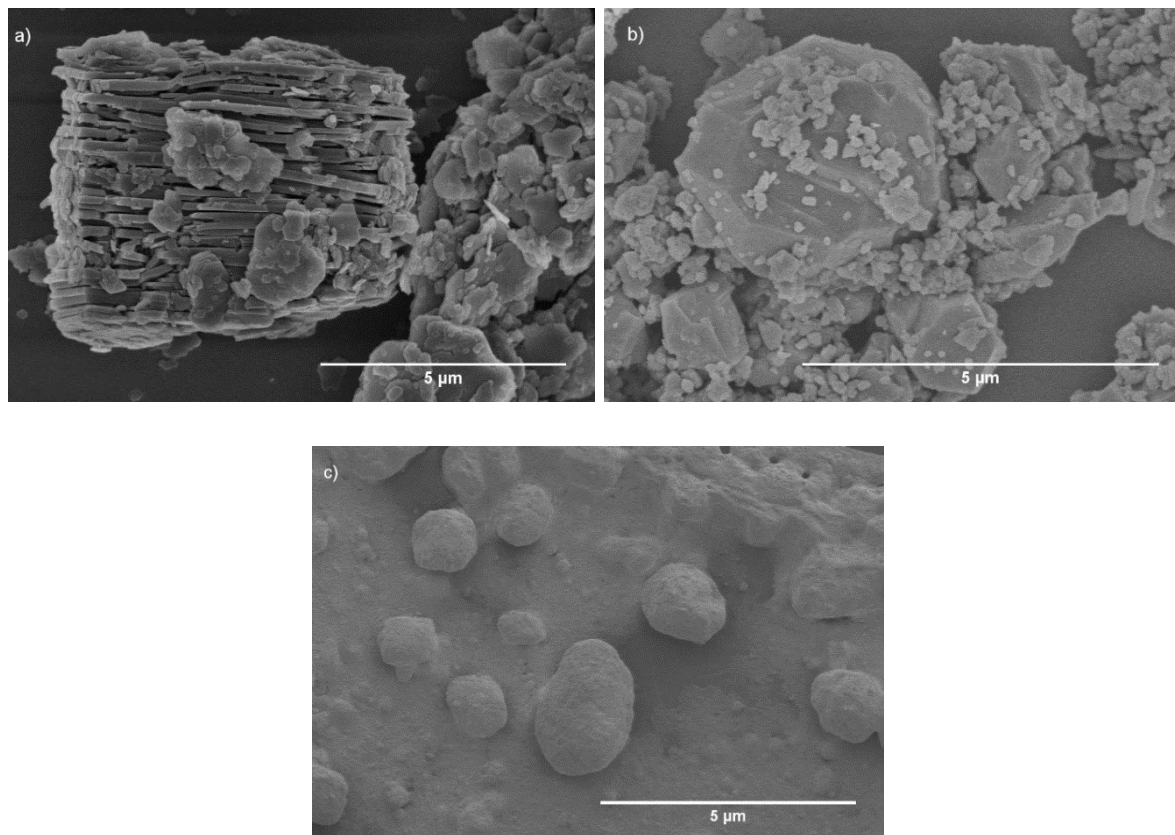


Figure 3-1. Morphologie des particules minérales de a) argile, b) quartz et c) carbonate de calcium.

3.2. Préparation des mélanges

Dû à la susceptibilité du PLA à s'hydrolyser à haute température, les polymères ainsi que les minéraux utilisés ont été séchés pendant au moins 12 h dans un four sous vide à 50 °C avant toute mise en forme (ou analyse de caractérisation). La préparation des mélanges PLA/PMMA

et celle des mélanges avec renforts minéraux ont été faites à l'état fondu, mais avec des protocoles et équipements différents.

3.2.1. Mélanges polymères (sans renfort minéral)

Sept différents mélanges binaires de PLA/PMMA en pourcentages massiques de 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 et 0/100 ont été préparés avec une unité de malaxage à injection verticale *Mini-Jector 55P-2*. Les mélanges ont été faits en gardant la température du baril de malaxage à 230 °C. L'injection a été faite avec une pression d'injection de 6 MPa directement dans une moule ASTM type I, utilisé pour la fabrication des échantillons pour les tests de traction. Un temps de cycle total de 45 secondes a été utilisé pour la fabrication de chaque échantillon. Certaines expériences additionnelles ont été ajoutées en augmentant le temps entre l'étape de malaxage et l'étape d'injection sur le moule, pour permettre une interdiffusion plus importante des chaînes de polymères dans le mélange.

3.2.2. Mélanges avec renforts minéraux

La préparation des mélanges avec renforts minéraux a été faite en trois étapes : le malaxage en chambre de mélange, la granulation des composites malaxés et la mise en forme par compression. Le malaxage des polymères et des minéraux a été fait avec un mélangeur interne à deux vis contrarotatives *HAAKE PolyLab*, modèle 300P à 180 °C et 60 tr/min pendant 10 min. Les mélanges obtenus ont été refroidis à la température ambiante avant de les granuler avec un granulateur à plastique *Brook Crompton*. Le moulage des échantillons par compression a été fait à 200 °C avec une presse hydraulique à plateaux chauffants réglables *CarverTM* équipée avec un système de circulation d'eau dans les plateaux pour un refroidissement rapide des échantillons. La Figure 3-2 présente le protocole qui a été respecté lors de tout moulage par compression dans le présent travail.

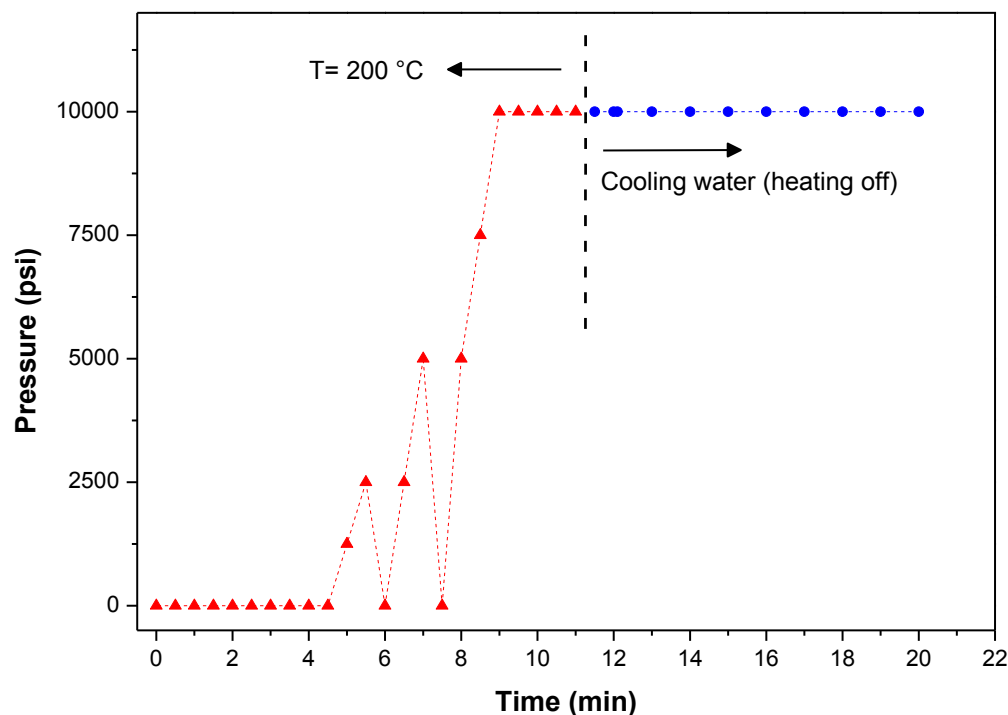


Figure 3-2. Protocole pour la préparation des échantillons moulés par compression.

3.3. Méthodes de caractérisation

3.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC est une technique d'analyse thermique utilisée pour étudier les transitions thermiques produites par des transformations chimiques ou physiques. La technique implique de soumettre une référence (contenant vide) et un échantillon (contenant + échantillon) à une variation graduelle de température sous une atmosphère inerte, généralement d'azote. La différence de flux de chaleur qui est nécessaire à l'augmentation de la température de l'échantillon par rapport à la référence est mesurée et tracée en fonction de la température. Lorsque l'échantillon subit une transformation physique, le procédé est soit exothermique (e.g. cristallisation) ou endothermique (e.g. fusion). À partir de la courbe DSC, les capacités calorifiques, les enthalpies et les températures de transition peuvent être déterminées. La Figure 3-3 présente le thermogramme du *c*-PLA et du *h**v*-PMMA pour exemplifier les différences entre un polymère semi-cristallin et un polymère amorphe.

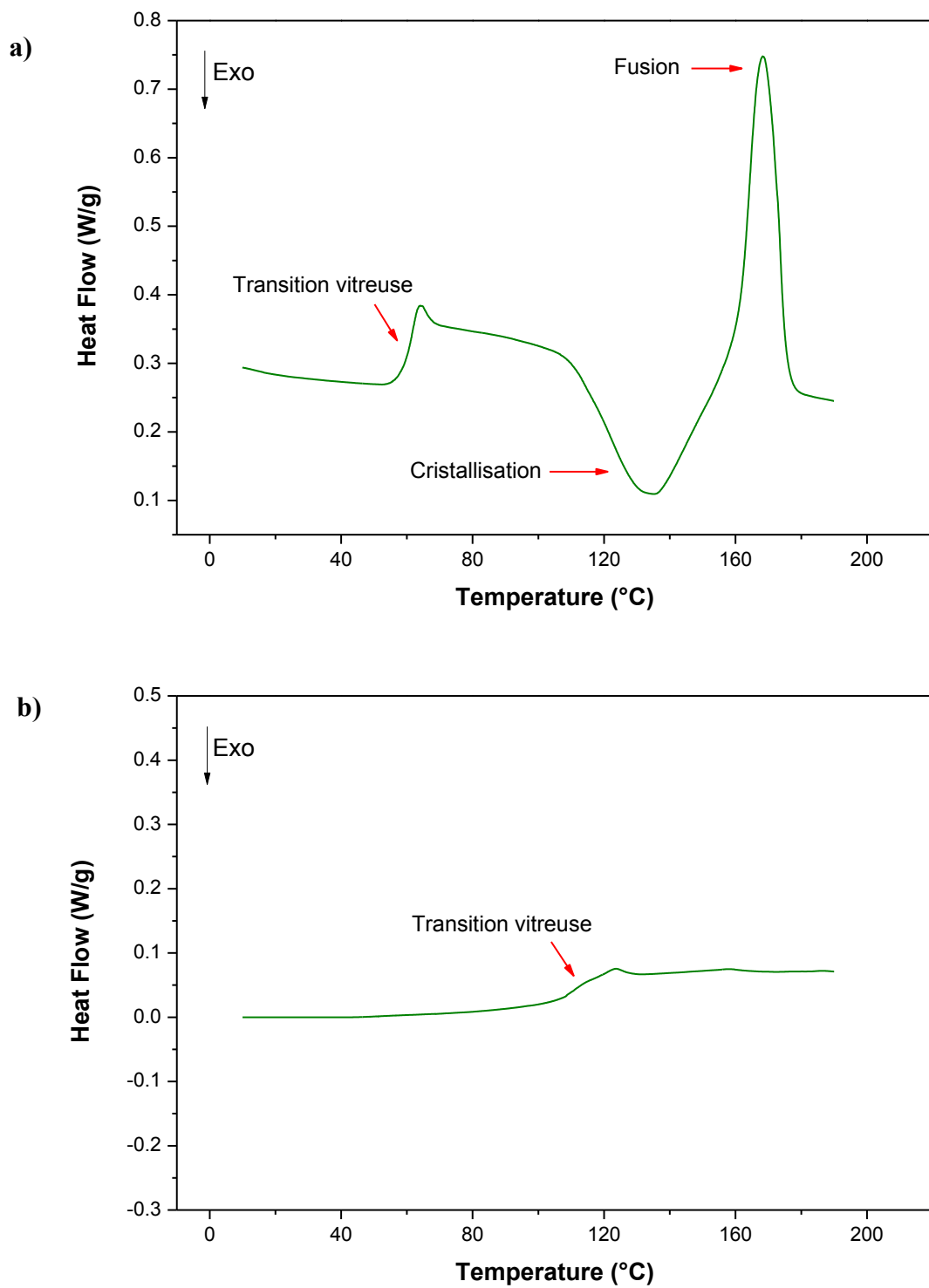


Figure 3-3. Thermogramme DSC du a) *c*-PLA et b) *hν*-PMMA lors du deuxième chauffage à 10 °C/min.

Dans le contexte de ce travail, l'analyse calorimétrique a été faite en utilisant un calorimètre DSC *Q-1000 de TA Instruments*. Avant de commencer les mesures expérimentales, la température a été calibrée à l'aide d'indium comme standard. Dans les cas des mélanges sans minéraux, la masse des échantillons utilisée a été entre 7 et 10 mg. Pour les versions avec minéraux, la masse a été augmentée jusqu'à 18 mg pour améliorer la résolution du signal associée au polymère qui était diminué par l'effet de dilution causé par les minéraux. Dans tous les cas, les mesures ont été effectuées sous une atmosphère d'azote en utilisant des contenants en aluminium référence *Tzero de TA Instruments*.

Les échantillons ont été soumis à un premier chauffage de 10 °C/min entre -10 °C et 200 °C pour effacer toute l'histoire thermique précédente. Après un équilibrage thermique de 3 minutes à 200 °C, un cycle de refroidissement à 5 °C/min a été imposé jusqu'à -10 °C. Finalement, après un autre 3 minutes d'équilibrage, un deuxième chauffage entre -10 °C et 200 °C a été fait. Le calcul de la température de transition vitreuse a été fait par la méthode du point d'inflexion à partir du changement de la ligne de base dans la direction endothermique. Pour les transitions de premier ordre telles que l'enthalpie de fusion ou de cristallisation, le calcul a été fait à partir de l'aire sous la courbe du thermogramme et le taux de variation de la température. En sachant que le PMMA est un polymère complètement amorphe, tout calcul de cristallinité a été effectué à partir de l'enthalpie de fusion et en considérant seulement la fraction de PLLA présente dans le mélange. Le pourcentage de cristallinité est alors donné par :

$$\% \text{ cristallinité} = \frac{\Delta H_m}{w \cdot 93} * 100 \quad 3.1$$

où ΔH_m est l'enthalpie de fusion mesurée par le thermogramme DSC, w est la fraction massique de PLLA dans le mélange et 93 est l'enthalpie de fusion d'un cristal pur de PLA en J/g (Fischer, Sterzel et al. 1973). Selon l'information d'intérêt pour les analyses, les données ont été prises lors du premier ou du deuxième cycle de chauffage.

3.3.2. Caractérisation rhéologique

Les caractérisations rhéologiques des polymères et des mélanges (sans et avec minéraux) ont été réalisées en mode oscillatoire avec un rhéomètre *Anton-Paar MCR-502* en utilisant la géométrie à plaques parallèles de 25 mm. Des échantillons en forme de disques avec diamètre de 25 mm et 1 mm d'épaisseur ont été préparés par moulage par compression à 200°C, en suivant le protocole décrit dans la Figure 3-2 et en respectant les conditions de séchage. Les tests ont été réalisés à 200 °C sous atmosphère d'azote pour prévenir la dégradation des polymères en gardant un écart entre les plaques de 1mm. Tous les essais oscillatoires ont été réalisés dans l'intervalle de viscosité linéaire (LVR). Pour déterminer la région LVR, un ensemble de tests à balayage en amplitude (γ) de 0.01% à 100% de déformation ont été réalisés à des fréquences de 0.628 et 6.28 rad/s (0.1 et 1 Hz). Pour l'analyse, le module de conservation (G') et le module de perte (G'') sont présentés en fonction de la déformation. La Figure 3-4 montre un exemple des résultats obtenus à partir du test d'amplitude pour le mélange binaire *c*-PLA/*h* ν -PMMA (50/50) à 6.28 rad/s et 200 °C. Dans la région d'amplitude entre 0-12%, les modules restent constants et à plus hautes déformations, ils diminuent rapidement. Ceci signifie que la LVR du mélange *c*-PLA/*h* ν -PMMA (50/50) à ces conditions est de 0 à 12% en déformation.

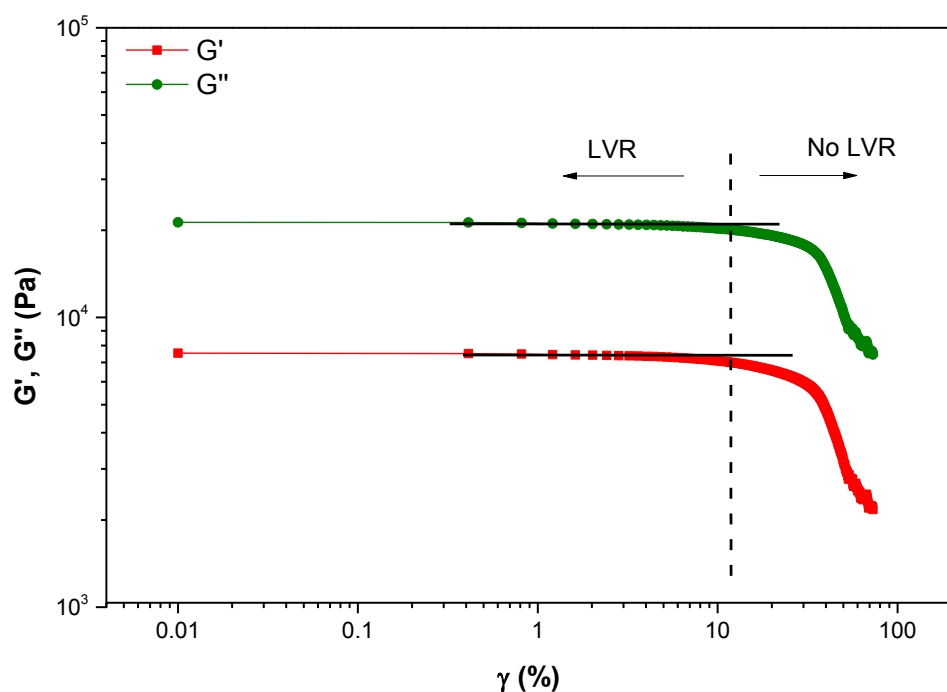


Figure 3-4. Balayage en amplitude pour le mélange *c*-PLA/*h* ν -PMMA (50/50) à 6.28 rad/s et 200 °C.

Dans le cas des mélanges avec minéraux, la LVR diminue considérablement due à la présence de particules qui peuvent former des structures ou des agglomérats. Ceci génère une discontinuité dans le réseau du matériau. La Figure 3-5 montre le balayage en amplitude pour le mélange *c*-PLA/*h* ν -PMMA (50/50) avec 30 % vol. de quartz. En général, pour les échantillons avec des particules minérales, la LVR utilisée pour les tests oscillatoires a été entre 1% et 5% de déformation.

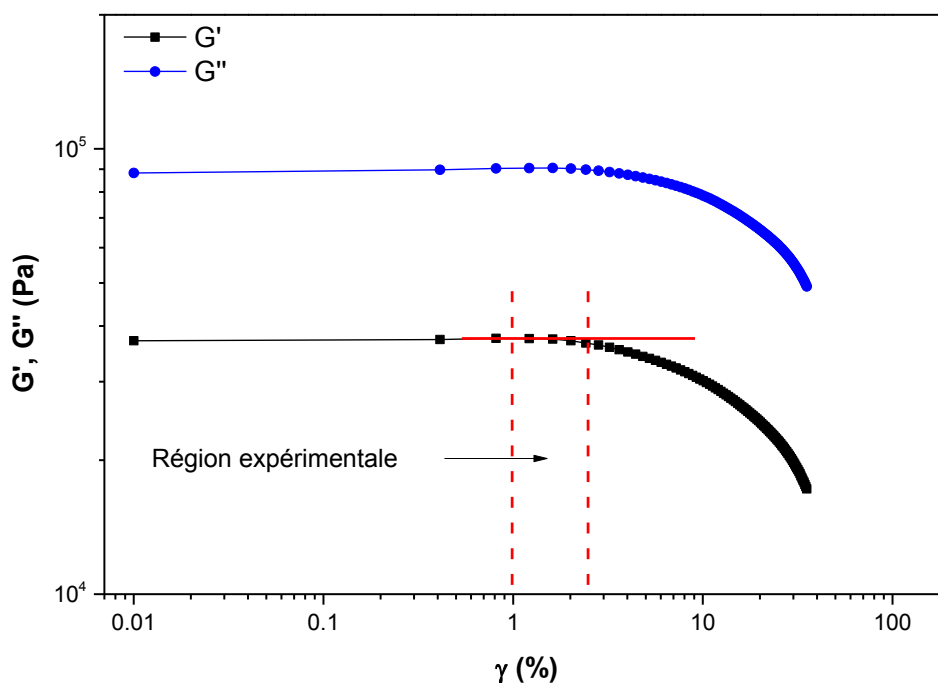


Figure 3-5. Balayage en amplitude pour le mélange *c*-PLA/*hν*-PMMA (50/50) chargé avec 30% vol. de quartz à 6.28 rad/s et 200 °C.

Une fois la LVR déterminée, les tests oscillatoires à balayage en fréquence ont été réalisés entre 0.1 et 300 rad/s. Toute la caractérisation a été réalisée sur un minimum de trois échantillons pour assurer la reproductibilité des tests. Certains essais additionnels ont été faits sur des mélanges binaires afin d'évaluer la cristallisation sous cisaillement. À cet effet, les échantillons choisis ont été chauffés à 190 °C et refroidis à un taux de 20 °C/min jusqu'à différentes températures de cristallisation (130, 140 et 150 °C) en utilisant une unité de chauffage/refroidissement de type *Peltier*. Par la suite, des tests à balayage en temps ont été réalisés à fréquence constante de 0.628 rad/s (0.1 Hz) pour chacune des conditions isothermes mentionnées.

3.3.3. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Le DMA permet d'étudier plus en détail les propriétés viscoélastiques des matériaux dans le régime linéaire. Son principe consiste à appliquer une déformation cyclique et analyser l'angle de déphasage (δ) entre la contrainte et la déformation résultante. Pour les systèmes polymères cet angle δ se situe entre 0° et 90° , correspondant aux extrêmes d'un solide parfaitement élastique et d'un liquide entièrement visqueux, respectivement. À partir de l'angle de déphasage et d'un traitement mathématique complexe (qui ne fait pas partie du présent document), il est possible de séparer la composante élastique du comportement visqueux et trois valeurs peuvent être obtenues : le module de conservation (E') lié à la conservation de l'énergie (élasticité) après la déformation, le module de perte (E'') lié à l'énergie dissipée lors de la déformation et le rapport entre les deux modules représenté par la tangente de l'angle de déphasage, $\tan \delta = E''/E'$. En plus, avec un balayage en température, l'analyse DMA permet d'identifier les transitions associées à un changement de propriétés viscoélastiques. À titre d'exemple, la Figure 3-6 montre l'évolution de E' , E'' et $\tan \delta$ en fonction de la température pour le *hc*-PLA. Il est possible d'observer la transition que subit le matériau entre 55 et 65 °C. Dans cette région, une quantité importante d'énergie est dissipée (E'') par la relaxation des chaînes du polymère et par conséquent une diminution du module élastique a lieu. Cela se traduit aussi par un pic de $\tan \delta$ où le point maximum correspond à la transition vitreuse du matériau.

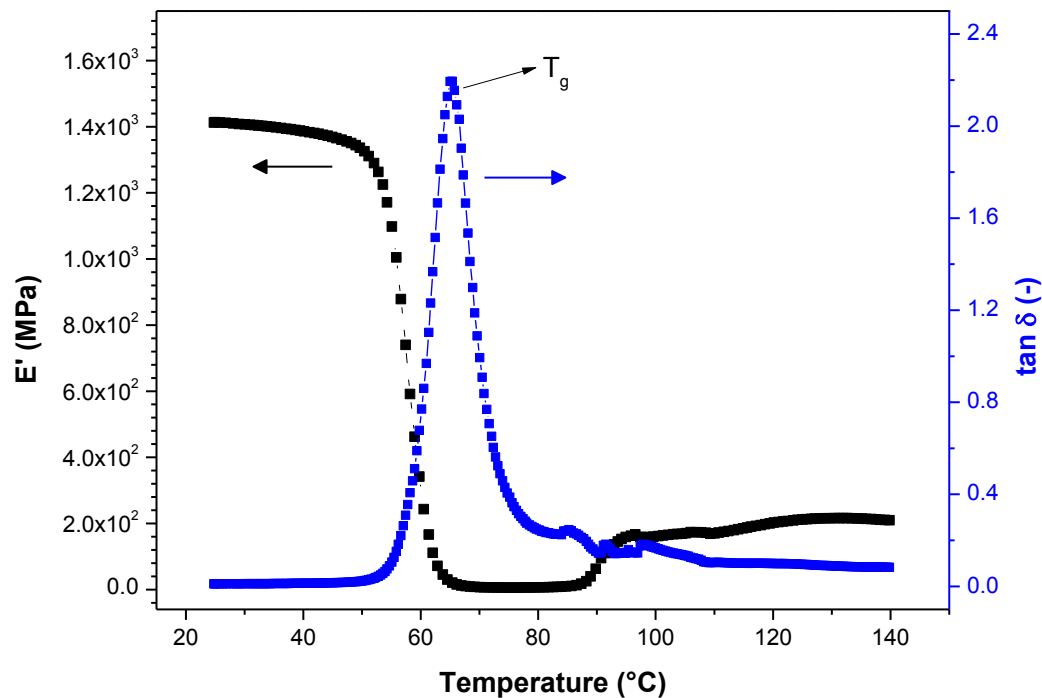


Figure 3-6. Courbe DMA du *hc*-PLA en balayage de température à 1Hz.

Dans le cadre de ce travail, les analyses DMA ont été réalisées avec un appareil *PerkinElmer 8000* avec une configuration de porte-échantillon de « Dual cantilever bending » à une amplitude de 50 μm et une fréquence de 1 Hz. Les échantillons utilisés pour les analyses ont été des barres de dimensions 50 x 10 x 3 mm pour les mélanges sans minéraux et de 40 x 6 x 3 mm pour les mélanges renforcés. Ces échantillons ont été coupés en utilisant un microtome à glissière *Leica SM 2500* à partir des échantillons préparés pour la caractérisation mécanique. Les mesures de E' , E'' et $\tan \delta$ ont été déterminées en fonction de la température entre 30 et 150 $^{\circ}\text{C}$ à un taux de chauffage de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.3.4. Propriétés mécaniques

La caractérisation mécanique en élongation a été faite afin de déterminer le module de Young, la contrainte au seuil (résistance en traction) et l'élongation à la rupture en suivant la norme ASTM D638. Pour les mélanges sans minéraux, des échantillons type I produits par le protocole d'injection (section 3.2.1) ont été utilisés. D'autre part, des échantillons type IV préparés par

moulage par compression ont été utilisés pour les mélanges renforcés. Dans tous les cas, les essais en traction ont été réalisés avec une machine *Instron 4202* à une vitesse de 1 mm/min avec une cellule de charge de 10 kN. Un extensomètre à contact axial *Epsilon 3442* a été employé pour mesurer plus exactement le taux de déformation. Tous les échantillons ont été conditionnés au moins 48 h à la température ambiante avant les tests.

CHAPITRE 4. PROPRIÉTÉS ET STRUCTURE DE PHASE DES MÉLANGES PLA/PMMA MIS EN FORME À L'ÉTAT FONDU

4.1. Avant-propos

Auteurs et affiliations

Mauricio Gonzalez-Garzon : Département de génie chimique et de génie biotechnologique, Faculté de Génie, Université de Sherbrooke.

Shant Shahbikian : Département de génie chimique et de génie biotechnologique, Faculté de Génie, Université de Sherbrooke.

Michel A. Huneault : Département de génie chimique et de génie biotechnologique, Faculté de Génie, Université de Sherbrooke.

Date d'acceptation : 3 janvier 2018.

État de l'acceptation : Version finale publiée.

Revue : Journal of Polymer Research.

Référence: *Journal of Polymer Research*, Volume 25, Issue 2, 58.

Titre en français : Propriétés et structure de phase des mélanges PLA/PMMA mis en forme à l'état fondu.

Contribution au document : Cet article présente une étude sur la structure de phases et sur les propriétés physiques des mélanges PLA/PMMA. L'article explore notamment le lien entre les conditions de mélange et la miscibilité du mélange.

4.1.2. Résumé en français

Cette étude analyse le comportement rhéologique, mécanique et thermique des mélanges de poly (acide lactique) / poly (méthacrylate de méthyle) (PLA / PMMA) et examine l'évolution de la structure de phase au cours de leur mise en forme à l'état fondu. Pour préparer les mélanges, différents grades de PLA semi-cristallins ou amorphes ont été combinés avec du PMMA de différentes masses moléculaires. Les propriétés rhéologiques et la structure de phase ont d'abord été évaluées en utilisant des expériences de cisaillement oscillatoire de petite amplitude (SAOS). Les mélanges ont été moulés par injection en barres et caractérisés en termes de propriétés en traction et de leur comportement mécanique dynamique. La calorimétrie différentielle à balayage a également été utilisée pour étudier le comportement de miscibilité et de cristallisation des mélanges préparés. Les propriétés de traction des mélanges ont presque suivi une règle de mélange linéaire sans les effets néfastes qui auraient pu être associée à une interface non compatibilisée. Cependant, l'analyse mécanique dynamique et les expériences calorimétriques ont montré qu'une certaine séparation de phase était présente dans les parties moulées. Néanmoins, une seule transition vitreuse était observée si suffisamment de temps était donné dans des conditions quiescentes. L'équation de Gordon-Taylor a été utilisée pour évaluer les interactions du polymère, suggérant que la miscibilité est l'état thermodynamiquement stable. La capacité de PLA à cristalliser était fortement limitée par la présence de PMMA et peu ou pas de développement de cristallinité était possible dans les mélanges contenant plus de 30% de PMMA. Les résultats ont montré un potentiel intéressant de ces mélanges du point de vue de l'application, qu'ils soient séparés en phase ou non.

Mots clés : Poly (acide lactique), poly (méthacrylate de méthyle), miscibilité, structure de phase.

4.2. Properties and phase structure of melt-processed PLA/PMMA blends

Mauricio Gonzalez-Garzon¹, Shant Shahbikian¹, Michel A. Huneault¹

¹Département de Génie Chimique et de Génie Biotechnologique, Université de Sherbrooke,
2500 Boulevard de l'Université de Sherbrooke Québec J1K 2R1, Canada

4.2.1. Abstract

This study examines the rheological, mechanical and thermal behavior of Poly(lactic acid)/Poly(methyl methacrylate) (PLA/PMMA) blends and takes a look at the phase structure evolution during their melt processing. Semi-crystalline or amorphous PLA grades were combined with PMMA of different molecular weight to prepare the blends. The rheological properties and phase structure was first assessed using small-amplitude oscillatory shear experiments. The blends were injection molded into bars and characterized in terms of their tensile properties and of their dynamic mechanical behavior. Differential scanning calorimetry was also used to study the miscibility and crystallization behavior of prepared blends. Tensile properties of the blends nearly followed a linear mixing rule with no detrimental effect that could have been associated with an uncompatibilized interface. However, dynamic mechanical analysis and calorimetric experiments showed that some phase separation was present in the molded parts. Nevertheless, a single T_g was found if sufficient time was given in quiescent conditions to achieve miscibility. The Gordon-Taylor equation was used to assess the polymer interactions, suggesting that miscibility is the thermodynamically stable state. The ability of PLA to crystallize was strongly restricted by the presence of PMMA and little or no crystallinity development was possible in the blends with more than 30% of PMMA. Results showed an interesting potential of these blends from an application point of view, whether they are phase separated or not.

Keywords: Polylactic acid, polymethyl methacrylate, miscibility, phases structure.

4.3. Introduction

Biobased polymers have become a valuable alternative to fossil-based polymers to prepare materials with a reduced carbon footprint and that are not dependent on petrochemicals. In this context, Polylactic acid, also known as polylactide or PLA, has been one of the most successful bioplastic in the last decade. It boasts a high tensile modulus and strength, it has a high transparency, it is fully biodegradable once hydrolyzed and it can be processed with the same equipment as other polyesters. Commodity PLA grades have mainly been serving the packaging markets where its biobased origin is valued by consumers and where its biodegradability offers the possibility of composting as an end-of-life option (Auras, Harte et al. 2004). The life cycle of PLA packaging is relatively short since it is typically aimed at the protection of fresh food products. Therefore, taking advantage of its good mechanical properties in longer life cycle engineering applications would be interesting. Additionally, increased use of PLA would give environmental benefits over current engineering materials since PLA production requires less fossil fuel and generates less greenhouse gases compared to most fossil-based engineering resins. Nevertheless, for longer-term applications, PLA has two major deficiencies. First, it suffers from a relatively low temperature resistance when used in its amorphous form due to its glass transition temperature occurring at around 60 °C. Secondly, PLA can suffer from hydrolysis in a hot and humid environment which is a serious issue when contemplating durable material applications. There is a whole window of opportunity in longer-term engineering applications that is nearly untouched for the moment greatly due to these deficiencies.

Polymer blending represents a practical and economical route to modify physical properties of polymeric materials, sometimes obtaining attractive novel properties which each individual material does not possess. Several polymers have been blended with PLA, typically with PLA as the major phase. Basic thermodynamics teaches us that two substances will be miscible if the Gibbs free energy of the solution is smaller than the sum of the components free energy. In terms of change in free energy, ΔG_m , this condition can be expressed from the enthalpy and entropy of mixing by the well-known Gibbs equation (Flory 1953). For polymer mixtures, the entropy of mixing is greatly reduced compared to small molecules due to the much lower number of conformations that can be taken by macromolecules. Since the enthalpy of mixing is generally small or positive, the vast majority of polymer pairs are immiscible. PLA based blends are no exception and PLA was shown to form immiscible blends with polyethylene (Anderson

and Hillmyer 2004), polypropylene (Choudhary, Mohanty et al. 2011), polystyrene (Sarazin and Favis 2003), polyvinyl acetate (Gajria, Davé et al. 1996), thermoplastic starch (Huneault and Li 2007) as well as with other polyesters such as polybutylene succinate (Homklin and Hongriphan 2013), polyhydroxybutyrate (Iannace, Ambrosio et al. 1994) and polyethylene terephthalate (La Mantia, Botta et al. 2012, McLauchlin and Ghita 2016). PLA, however, can form partially miscible blends with polycaprolactone (Hiljanen- Vainio, Varpomaa et al. 1996, Harada, Iida et al. 2008), and with polyols such as polyethylene glycol (PEG) (Sheth, Kumar et al. 1997, Yang, Chen et al. 1997). The latter has a low glass transition and can be used to plasticize PLA.

PLA has been reported to be miscible also with polyacrylics, namely with poly(methyl methacrylate) or PMMA. Contrarily to PEG, PMMA has a much higher glass transition temperature than PLA and therefore, in this case the miscible additive could improve the temperature resistance of a PLA-based material. Eguiburu et al. (Eguiburu, Iruin et al. 1998) were the first to investigate the miscibility of PLA / PMMA blends. They used dioxane as a common solvent to dissolve the polymers and carried out precipitation using hexane as a non-solvent. Interestingly, using differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA), the authors found that the solution/precipitation method lead to phase-separated blends (i.e. separate glass transitions) but that these blends became a single-phase mixture after heating to 200 °C and cooling back to room temperature. One interpretation may be that slight changes in precipitation sequence could generate separate phases in the solution precipitation step even if thermodynamics would favor a single-phase miscible system once the system was given sufficient time and mobility in the melt state. Zhang et al. using similar solvent and non-solvent later reproduced these results (Zhang, Zhang et al. 2003). The authors, however, compared the precipitated blends to solvent casted ones and found that even after a thermal treatment, PLA and PMMA remained phase segregated. This pointed to the odd observation that the observed miscibility, normally considered a strictly thermodynamic issue, was dependent on the dynamics of the solution mixing process.

Li and Woo published a thorough investigation of phase transitions for blends of PLA with PMMA of varying molecular weight and tacticity (Li and Woo 2008). They prepared the blends by solvent casting using chloroform as a common solvent. Again, the as-cast samples of atactic

PMMA/PLA blend exhibited two T_g that changed into a single transition after a thermal treatment. The authors interpreted this behavior as an indication that the blend had an upper critical solution temperature (UCST) which means that the blend undergoes an immiscible-miscible transition once it is heated above a certain critical temperature. Rapidly cooling the samples from the miscible state resulted, according to the authors to a quasi-miscible state in which the polymer blend was “frozen” into a single phase. This interpretation helped to explain the transition from immiscible to miscible observed by calorimetry after a thermal treatment. Determination of the UCST were made observing the clarity of the samples with an optical microscope at elevated temperatures. The UCST was shown to systematically increase with PMMA molecular weight and with PMMA weight fraction in the blend. In a separate work, Li and Woo also showed that the blend’s UCST was influenced by PMMA’s tacticity (Li and Woo 2008). The use of syndiotactic PMMA led to similar results than those obtained with the atactic PMMA. By contrast, blends of Isotactic PMMA with PLA seemed to remain phase separated. The authors suggested that small differences in solubility parameters when changing from atactic to isotactic PMMA may explain the change in solubility. It is noteworthy however that the isotactic and syndiotactic PMMA used in this investigation differed widely in terms of their average molecular weight (50kg/mol and 300kg/mol respectively). Since dynamics seem to play a role in the phase separation, it is possible that the lower molecular weight i-PMMA was able to phase separate more readily because of its greater fluidity while the high molecular weight s-PMMA could be frozen in the quasi-miscible state despite slightly unfavorable thermodynamics.

Several authors further investigated the relation between the phase behavior and the preparation method leading to contradictory conclusions. Shirahase et al. (Shirahase, Komatsu et al. 2006) reported an homogeneous single T_g material when melt-blending PLA and PMMA using a two-roll mill. Conversely, Le *et al.* (Le, Lehman et al. 2006) reported phase-separated co-continuous morphologies for blends prepared using single screw extrusion. Anakabe *et al.* (Anakabe, Zaldua Huici et al. 2015) reported immiscibility for blends prepared using a twin screw extruder but confirmed the earlier finding that in calorimetric experiments, a single glass transition temperature can be observed in a second heating cycle. Samuel et al. (Samuel, Raquez et al. 2013) compared the phase behavior of the same blends prepared by melt-processed and by solvent casting. They reported that the melt-mixed blends were homogeneous while the solvent-

casted ones were phase separated. Furthermore, seemingly miscible blends were able to phase separate when re-dissolved in a common solvent. All these contradicting information point to a single conclusion: that the observed homogeneous state is not truly an equilibrium state and therefore that from a purely thermodynamic point of view, the blend is not fully miscible. It phase separates slowly however and therefore the blend can be observed in a single-phase state before any separation occurs.

One particular feature of the PLA/PMMA blend is that the PLA has the ability to crystallize if it is of sufficient optical purity (i.e. high L-Lactic acid content). In such blends, the concept of miscibility is restricted to the miscibility of the amorphous phase of the crystallisable polymer with the other amorphous polymer. The presence of the amorphous polymer is known to cause a melting point depression that can be used to estimate the interaction parameter between the two polymers χ_{12} , using the basic relationship from Flory-Huggins equation (Nishi and Wang 1975). Using this approach, the interaction parameter for the PLA-PMMA pair was shown to be slightly negative: $\chi_{12} \approx -0.2$ (Li and Woo 2008, Canetti, Cacciamani et al. 2014). This enthalpy of mixing is directly linked to the interaction parameter in the Flory-Huggins theory (Flory 1953). A slightly negative χ_{12} leads to a negative enthalpy of mixing and thus supporting, like Li and Woo, the thermodynamic of forming a miscible blend especially at high temperature. Another consequence of the addition of PMMA was to greatly reduce the crystallization rate. This was shown through direct spherulite growth rate measurements by Canetti *et al.* (Canetti, Cacciamani et al. 2014).

From the literature review, the current understanding is that subjecting the blend to melt-mixing or even simply to elevated temperature in quiescent conditions can lead to a seemingly homogeneous, transparent, single- T_g material. The next questions that need to be addressed are on the necessary melt-mixing conditions required to generate a single-phase, on the conditions that may lead to phase separation and on the potential of these blends from an application point of view, whether they are phase separated or not. In the current investigation, PLA/PMMA samples were prepared by injection-molding, a common industrial melt-processing technique, with the aim to investigate the resulting phase structure, to assess the processability and to determine thermal and mechanical performance of these blends. Since crystallization could be a means to improve thermal resistance of the material, a particular

emphasis was also placed on the effect of the material selection on the ability of the blend's PLA to crystallize.

4.4. Experimental

4.4.1. Materials

Three grades of PLA supplied by NatureWorks LLC were used. In increasing order of optical purity and thus of ability to crystallize, the grades were Ingeo™ 6060D, 4032D and 3100HP. These comprise respectively around of 88, 95 and 98 weight% of L-lactic acid content and were selected to assess how PLA grade selection can influence PLA crystallization and the blends final properties. We will refer to the grades, respectively as the a-PLA, c-PLA, hc-PLA where the letter a refers to the amorphous nature, c to the semi-crystalline nature and hc refers to the higher purity and higher crystallization ability of the latter grade. For the acrylics, two grades of PMMA supplied by Arkema were used: Plexiglass® V826 and V920. Both of them were homopolymers but they differ in terms of melt viscosity due to their different molecular weight. They will be referred to as the high and low viscosity grades and thus as hv-PMMA and lv-PMMA respectively. Throughout this paper, concentrations will be given in weight percent.

4.4.2. Processing

Before processing, the PLA and PMMA were dried overnight under vacuum at 50 °C, to reduce the humidity and avoid PLA hydrolysis at high temperatures. Seven different polymer pairs of PLA and PMMA with different compositions (100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90, 0/100) were melt blended in the mixing unit of a vertical injection machine Mini-Jector #55P-2. The blending was carried out keeping the barrel temperature of the mixing unit at 230 °C. The injection was carried out using an injection pressure of 6 MPa into a room-temperature ASTM Type-I tensile test bars mold. A total cycle time of 45 seconds was used. In selected experiments, a dwell time was added between the mixing step (i.e. melt-mixing in the extrusion unit) and the mold injection step to enable additional molecular chain diffusion in the blends.

4.4.3. Characterization

Rheological properties

The rheological characterization of the different polymers and blends was carried out in the oscillatory shear mode at 200 °C using a 25 mm plate-plate geometry in an Anton-Paar MCR-502 rheometer. The sample disks (25 mm diameter, 1 mm thick) were prepared by compression molding. A strain amplitude between 5-10% was used for all oscillatory experiments over the frequency range of 0.1 to 300 rad/s. Before molding samples and before rheological measurements, materials were dried under vacuum at 50 °C for a minimum of 12 h to remove humidity. The rheometer testing chamber was maintained under a nitrogen flow to minimize degradation of the polymers.

In order to verify the crystallization under shear, some selected samples were cooled from 190 °C to different crystallization temperatures (130, 140 and 150 °C) using a Peltier plate at a rate of 20 °C/min. Time sweep tests were then carried out at a constant frequency of 0.628 rad/s at the aforementioned isothermal conditions.

Mechanical properties

Tensile tests were performed using an Instron 4202 tensile testing machine on ASTM type I tensile specimens. The crosshead speed was 1mm/min and the load was measured using a 10 kN cell. A contacting axial extensometer Epsilon 3442 was used to precisely monitor the initial deformation rate. The specimens were conditioned for at least 48h at room temperature after their molding. Reported values are the averages obtained over at least seven measurements.

Dynamical mechanical analysis (DMA)

DMA analysis was carried out using a PerkinElmer DMA 8000 in a dual cantilever bending mode with an amplitude of 50 μm at a frequency of 1 Hz. Storage and loss modulus were determined as a function of temperature from 30 to 150 °C at a heating rate of 3 °C/min. Bars of 50 x 10 x 3 mm were used for the DMA testing. These bars were cut out of the central section of injection molded tensile specimens using a sliding microtome Leica SM2500.

Differential scanning calorimetry (DSC)

Thermal characterization was performed on 10 mg samples using a TA Instrument Q-1000 DSC under nitrogen flow. The samples were heated at 10 °C/min from -10 °C to 200 °C to erase

thermal history, cooled at 5 °C/ min to −10 °C, and heated again at 10 °C/ min to 200 °C. The cooling and second heating scans were used to evaluate the material's ability to crystallize and the thermal transition temperatures. Crystallinity values were calculated based on only the PLA fraction and used an enthalpy of fusion of 93 J/g for 100% crystalline PLA (Fischer, Sterzel et al. 1973).

4.5. Results and discussion

4.5.1. Melt state rheology

The first step in the preparation of PLA/PMMA parts is the melt-mixing. Melt rheology is therefore of interest to characterize the fluidity of our materials and as a means to assess the phase structure of the blends in the melt state. As a reference, the complex viscosity of the neat polymers is presented in Figure 4-1 as a function of frequency. The first striking difference is that the three PLA grades differ greatly from the two PMMA both in terms of the viscosity levels and of the viscosity curve shape. PMMA had a zero-shear viscosity that was 2 orders of magnitude higher than that of PLA and a longer transition zone between the Newtonian behavior and the terminal Power-Law region. By contrast, PLA exhibited a much lower dependence on frequency and was characterized by a well-defined Newtonian viscosity plateau within the 200-300 Pa.s range. Even if this is not emphasized by the wide viscosity range of the figure's ordinate, it is noteworthy that the hv-PMMA was around 5 times more viscous, at low frequency, than the lv-PMMA.

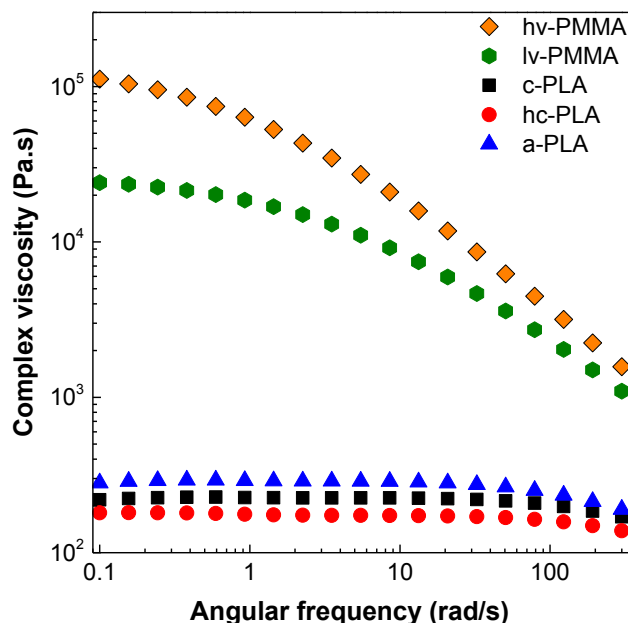


Figure 4-1 Complex viscosity as a function of frequency of pure c-PLA, hc-PLA, a-PLA, hv-PMMA and lv-PMMA at 200 °C.

Figure 4-2, 4-3, and 4-4 present the blends' rheological behavior after injection molding. Figure 4-2 displays the typical complex viscosity η^* as a function of angular frequency for the c-PLA/hv-PMMA blends at 200 °C. A regular increase in viscosity was observed as the PMMA content of the blend was increased. The transition between the plateau viscosity and the shear-thinning region was also progressively pushed to lower frequency indicative of an increase in the material's relaxation time. Similar results were obtained with the other the polymer pairs. One key point from a practical point of view for the use of this blend is that the overall material viscosity can be drastically reduced by the addition of PLA to PMMA. Even at high frequency (100 rad/s), typical of processing conditions, where the viscosity are more closely grouped, the addition of 10% PLA could reduce the viscosity by over 25% and the use of 30% PLA could half the material viscosity. Since both materials have similar tensile strength and modulus, this opens the path to more processable materials with potentially little or no cost in material properties. This contrasts with the trade-off often encountered between properties and processability when selecting a lower molecular weight resin to improve moldability. This will be discussed further when analyzing the tensile properties of the blends.

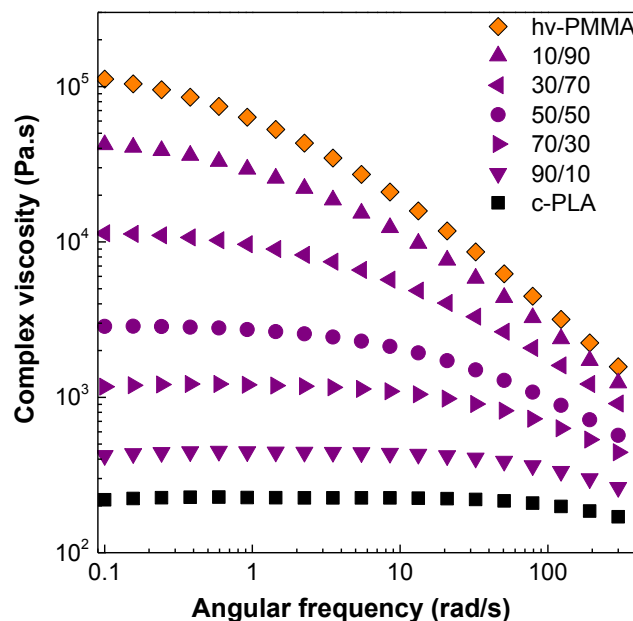


Figure 4-2 Complex viscosity of hv-PMMA/c-PLA blends as a function of frequency at 200 °C.

The plateau viscosities were measured directly for PLA-rich blends. For PMMA and PMMA-rich blends, it was obtained by curve-fitting the data using the Carreau-Yasuda viscosity equation. The zero-shear viscosity data is summarized in Figure 4-3 as a function of the PLA content. The observed data closely followed a log-linear mixing rule with only a slight negative deviation. The literature on polymer blend rheology is not straightforward and a large range of behavior has been reported depending on the blend systems. Even though, positive or negative deviations have been reported, there is a consensus that a log-linear relationship is, *a priori*, expected from a single-phase mixture. By contrast, in a dual phase blend, the matrix tends to control the blend's viscosity at low dispersed phase concentration leading to a sigmoidal viscosity-composition curve. Also, the establishment of a co-continuous morphology near the phase inversion concentration can also lead to large deviations compared to the log-linear rule. For example, Roovers et al. (Roovers and Toporowski 1992) reported linear dependence of $\log(\eta_0)$ on composition for some miscible polymers pairs and several other authors showed a transition between positive and negative deviations from additive rule associated to phase inversion in immiscible systems (Liu, Wang et al. 2002, RunMing, Wei et al. 2007, Schnell,

Ziegler et al. 2008). Therefore, the observed behavior in the PLA/PMMA blends could be associated to one of a miscible system.

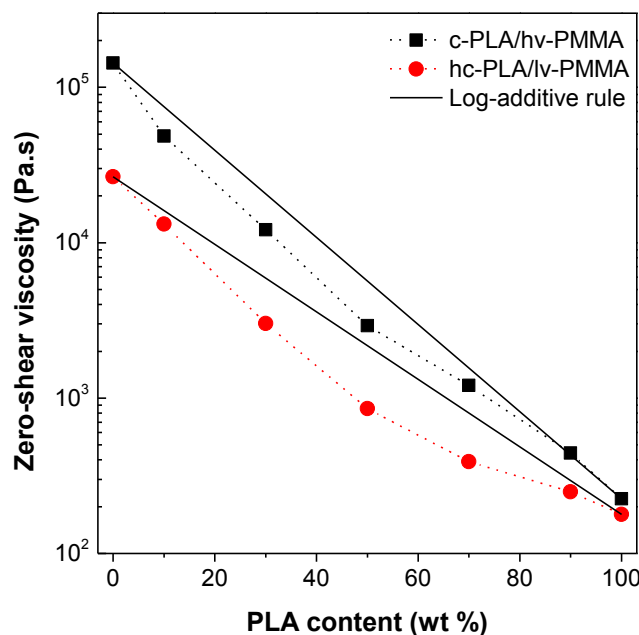


Figure 4-3 Newtonian plateau viscosity as a function of PLA content of c-PLA/hv-PMMA and hc-PLA/lv-PMMA blends.

Another indication of miscibility in a system is the presence of a single relaxation mechanism. This verification is often made using a representation known as the Cole-Cole plot where the imaginary part of the complex viscosity (η'') is plotted as a function of its real part (η') (Chopra, Kontopoulou et al. 2002, Sarkhel, Banerjee et al. 2006). Figure 4-4 presents normalized Cole-Cole plots for c-PLA/hv-PMMA blends at 200 °C. Considering the huge differences in the viscosity values from blend to blend, the real and imaginary viscosities were normalized by dividing them by their corresponding zero-shear viscosity. All experimental results followed a circular pattern on the plot. Such a circular trace without any tail or a secondary circle is indicative of a single relaxation mechanism in the system and therefore supports the idea that the blend is miscible in the melt state. Similar results were obtained for all PMMA/PLA pairs.

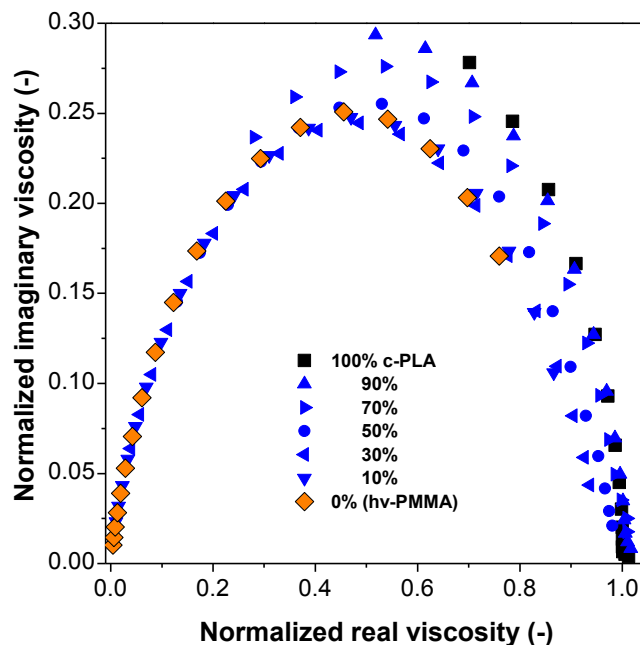


Figure 4-4 Normalized Cole-Cole plot, i.e. imaginary viscosity (η''/η_0) as a function of the real viscosity (η'/η_0) vs for c-PLA/hv-PMMA blends at 200 °C.

4.5.2. Mechanical and thermal resistance

Once the blends have been melt mixed in what was seemingly a single phase, they have been injected into a mold and cooled to their glassy state. The room-temperature mechanical behavior of all blend combinations was examined through standard tensile testing. To represent the large body of experimental data in a unified fashion, it was decided to compare the results in relative terms. In particular, the tensile modulus and strength will be presented in terms of their deviation compared to a linear mixing rule. Figure 4-5 thus presents the deviation from the additive rule for Young's modulus and tensile strength of different PLA/PMMA systems. In absolute terms, the Young's modulus for pure PMMA and pure PLA were respectively close to 3.2 and 3.5 GPa with little variation with regards to the grade. The measured deviations from the mixing rule were slightly positive but the deviations were at most +6%. No particular trend could be identified in relation to the blend combinations.

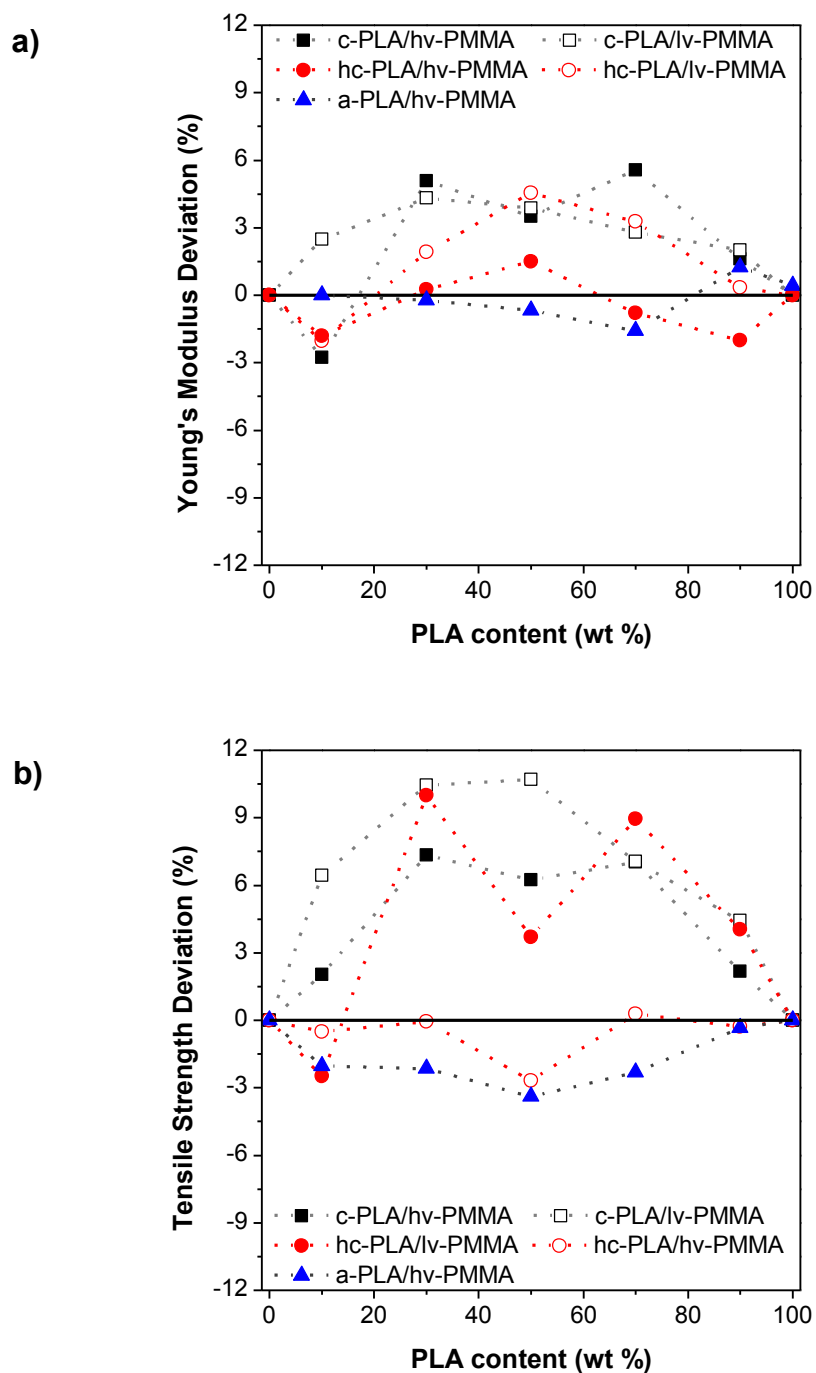


Figure 4-5 Mechanical properties for different PLA/PMMA systems. Deviation from linear additive rule for a) Young's Modulus, and b) Tensile Strength.

The tensile strength for pure materials was 73 and 63 MPa respectively for pure PMMA and pure PLA. The deviation from the linear mixing rule was also relatively small with maximum deviation again being positive and within +11% of the value predicted by a linear mixing rule. The measured deviation again could not be associated to a particular cause in terms of polymer grade combination. It is quite striking that all data for modulus and strength was either close to the linear mixing rule (i.e. 0% deviation) or slightly above. The tensile modulus is measured at initial deformation and is typically not highly interface dependent. A linear mixing rule could therefore be reasonably expected. The slight positive deviation is surprising and shows that interactions between PLA and PMMA macromolecules are as strong as the self-interaction. Tensile strength by contrast is typically very sensitive to the state of the interface since any lack of adhesion between two phases translates into debonding and reduction of stress transfer when the stress in the material exceeds a critical interfacial resistance. Therefore, the positive tensile strength deviation is again indicative of either the absence of interface or that if an interface is present; it is just as strong as the cohesive strength of the pure materials and possibly increases the resistance of the major phase through confinement or surface orientation effects. These results seem to indicate a good application potential for these blends especially if we combine them with the earlier finding that hinted at a dramatic improvement in moldability due to the materials' viscosity reduction (compared to the use of pure PMMA).

The tensile data was obtained at room temperature. As a next step to verify the blends' potential, it was interesting to investigate how the materials rigidity could evolve with temperature. The blends were therefore subjected to a dynamic mechanical solicitation to monitor their response as a function of temperature. Figure 4-6 presents the storage modulus of the materials as a function of temperature as measured in dual cantilever DMA mode. As expected, all blends and pure components present a glassy plateau at low temperature followed by a rapid drop in the storage modulus associated with the glass transition of the polymer. In standardized material testing, the heat distortion temperature (HDT) is measured by subjecting a sample to three-point bending while temperature is raised at a constant rate. The HDT is the temperature at which a certain critical deflexion is reached. The dynamic mechanical analysis data can be interpreted in the same fashion by comparing the temperature associated to a given storage modulus value. If 1 GPa is selected as this modulus value, it can be noted that the temperature resistance, noted as T1GPa, increased progressively from 58 °C for pure PLA to 62 °C with 30% PMMA and up

to 68 °C and 74 °C for blends containing 50 and 70% PMMA, respectively. This shows that thermal resistance of PLA can be improved with the addition of PMMA and could be tailored depending on the application requirements.

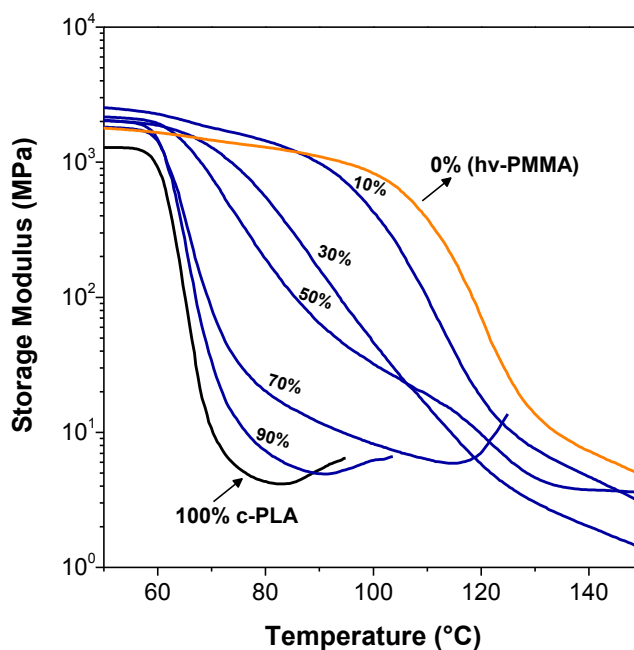


Figure 4-6 Storage modulus as function of temperature for c-PLA/hv-PMMA blends.

4.5.3. Phase behavior

The dynamic mechanical analysis can also be used to determine thermal transitions by monitoring the tangent of the phase angle, $\tan \delta$, between the measured stress and the applied deformation. The $\tan \delta$, also known as the damping coefficient, is the ratio between the viscous and elastic parts of the complex modulus and it reaches a maximum in the vicinity of the glass transition temperature. Figure 4-7 shows $\tan \delta$ as a function of temperature for c-PLA/hv-PMMA blends for two blend preparation techniques. For Figure 4-7a, the blends were melt mixed in the plasticizing unit of the injection molding while for Figure 4-7b, the materials were first melt-mixed in an internal mixer and then compression molded. For both preparation

methods, the pure materials exhibited single $\tan \delta$ peaks at around 68 °C and 125 °C for pure c-PLA and hv-PMMA respectively. A single $\tan \delta$ peak is typical of a single-phase material.

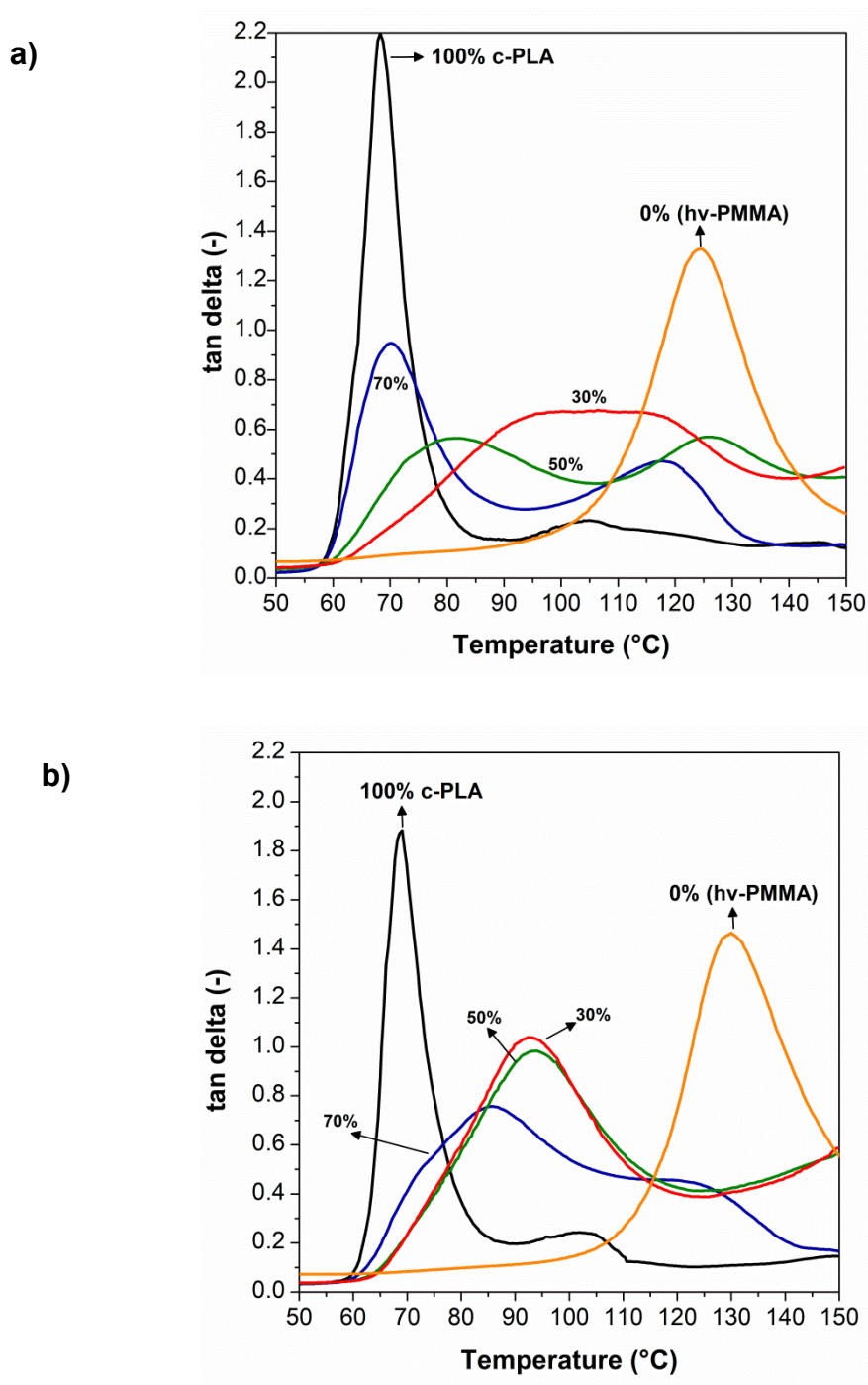


Figure 4-7 $\tan \delta$ profiles for c-PLA/hv-PMMA blends a) Injection molded (no dwell time), and b) melt-mixed for 10 min and compression molded.

By contrast, the results for the blends produced by injection molding were more complicated. At 30% PLA, a single but very wide peak was observed while at 50 and 70% PLA, two peaks were noted with each peak being shifted toward intermediate temperatures. Therefore, this seems to indicate that, even though one component was able to partially dissolve in the other and influence its glass transition, the material as a whole did not yet form a single phase. Figure 4-7b, present the $\tan \delta$ vs temperature data for the same blends that were melt-mixed in an internal mixer rather than in the plasticizing unit of an injection molding machine and compression molded rather than injection molded. Surprisingly, when using this processing sequence, single and sharper peaks were observed for the 30 and 50% PLA blends while the 70% blend still maintained shifted but distinctive peaks for each phases. The difference observed for similar blend compositions when changing the processing sequence suggests that the dynamics, and therefore, the kinetics of the dissolution should be taken into consideration whenever examining the phase behavior of the PLA/PMMA blend. Even though the miscibility of a blend is strictly a thermodynamic phenomenon; the process of solubilization (as well as the phase separation) is not instantaneous and can therefore be controlled by process dynamics.

Since inter-diffusion of the polymer chains seemed to be an important parameter, the c-PLA/hv-PMMA 50/50 blend was used to produce injection molded parts adding a dwell time between the melt-mixing and the injection step (i.e. in the plasticizing unit of the injection molding machine). This dwell time, ranging from 0 to 20 min, allowed quiescent inter-diffusion prior to the injection step. The molded samples were then subjected to DMA testing to monitor changes in the $\tan \delta$ versus temperature curves, reported in Figure 4-8. The sample molded without delay exhibited the two clear peaks and these two peaks shifted toward an intermediate temperature with increasing the dwell time. Only samples held for 20 min in the quiescent melt state exhibited a single peak. By contrast, a sample melt-mixed for 10 min in an internal mixer and then compression molded also exhibited a single peak indicating that dynamic mixing conditions favored the solubilization dynamics, as expected. It shows that the plasticizing unit of an injection molder does not lead to the equilibrium single phase by lack of time and mixing. This could be improved by the use of a mixing screw in the plasticizing unit or by a prior compounding step.

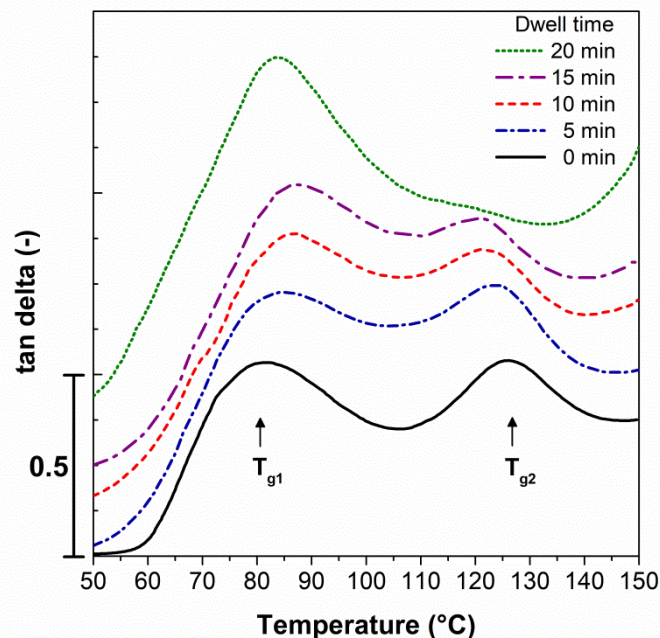
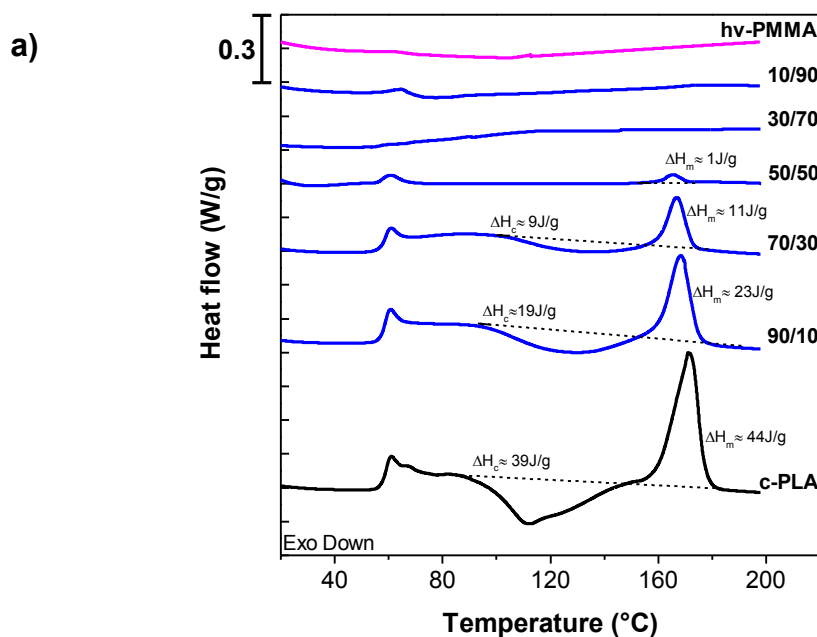


Figure 4-8 Influence of dwell time on evolution of $\tan \delta$ for injection molded c-PLA/hv-PMMA (50/50) blends.

The phase transition of the prepared blends was also studied by differential scanning calorimetry (DSC). DSC is complementary to DMA since it is based on a different principle (i.e. heat flow vs viscoelastic response) and also allows to probe the sample using a more complex thermal history including cooling from liquid-state and second heating. Figure 4-9 presents the first heating, cooling and second heating scans for c-PLA/hv-PMMA blends. The first heating scan (Figure 4-9a) enabled to probe the material in the state in which the samples were molded. In this first heating, c-PLA presented a T_g around 61 °C followed by a broad cold crystallization exotherm centered around 110 °C and a melting endotherm peaking at 176 °C. The blends exhibited melting endotherms of decreasing intensity with PMMA concentration up to 50% and no peaks at all in the blends where PMMA was the major component. The initial sample crystallinity was estimated by subtracting from the melting endotherm the total energy released by the sample in the cold crystallization exotherm. At all concentrations, this lead to the conclusion that the molded samples were almost fully amorphous after molding. The T_g associated with the PLA phase remained visible and did not shift much with the addition of PMMA supporting the idea that a PLA rich phase was still present. A second transition associated to a PMMA rich phase was more difficult to detect because it overlapped with PLA

crystallization. Upon cooling (Figure 4-9b) and upon second heating (Figure 4-9c), the glass transition became better defined. No crystallization was observed in the materials upon cooling. Upon second heating, a single glass transition was observed and the T_g clearly increased with PMMA content. For example, it reached 65 °C when 30% PMMA was present and up to 85 °C with 70% PMMA.

With increasing PMMA content, PLA's ability to cold crystallize was also systematically reduced and the crystallization endotherm shifted to higher temperatures. Restriction in PLA cold crystallization can be explained by the increase in the blend's T_g that reduces the chain mobility but also to the intrinsically higher viscosity of the PMMA which also reduce the mobility of the PLA chains that are in the process of chain folding and re-organizing into a crystal lamellae. The peak melting temperature of the produced crystal phase shifts very slightly to lower temperature with the addition of PMMA. Melting temperature depression is expected for miscible blends with a positive Flory-Huggins interaction parameter as explained in the introduction.



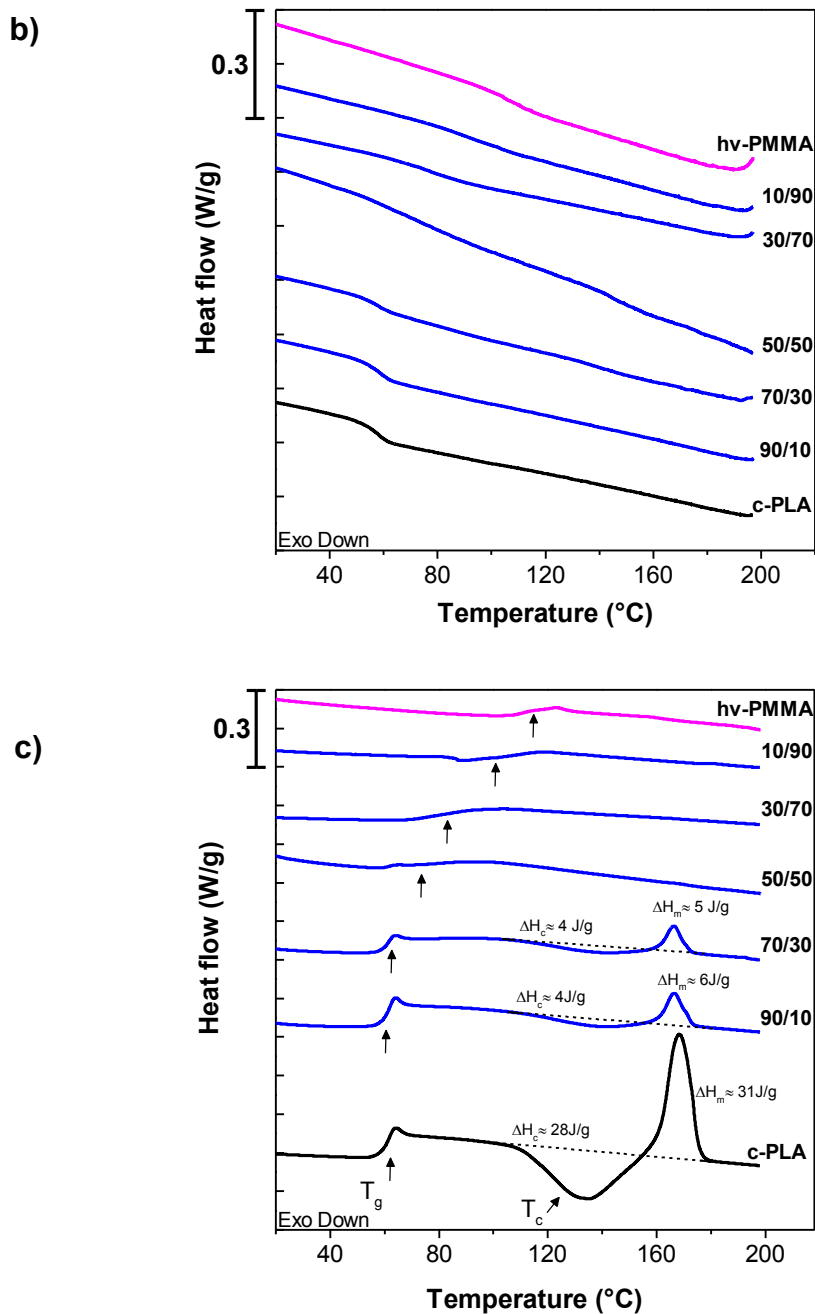


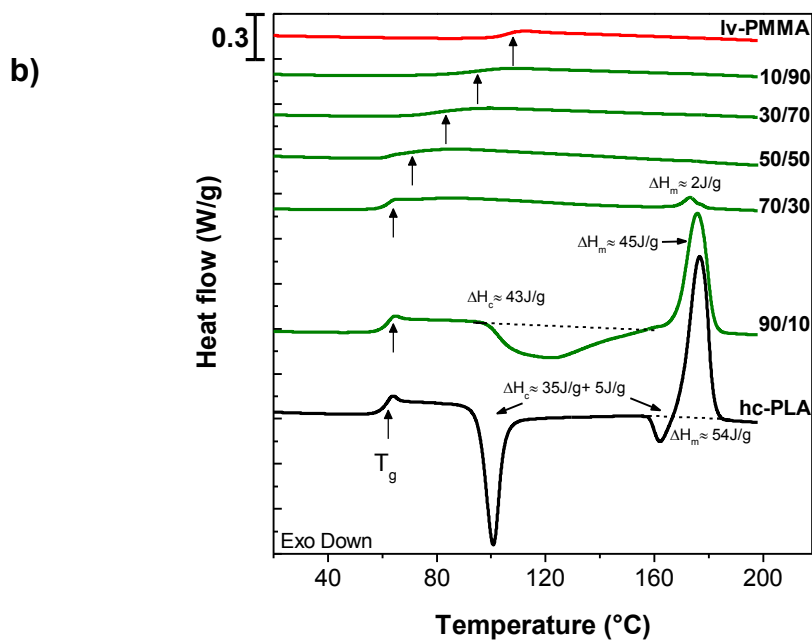
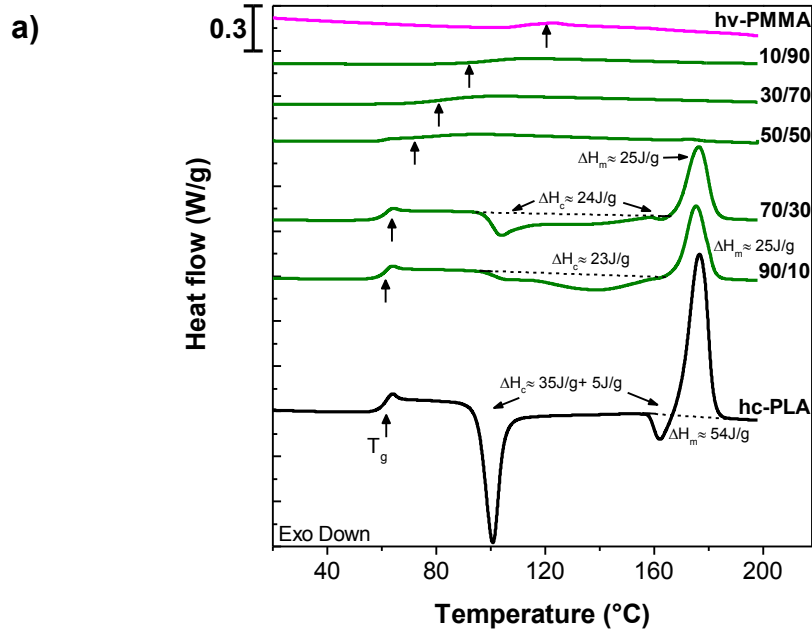
Figure 4-9 DSC thermograms for a) first heating, b) cooling and c) second heating scan for c-PLA/hv-PMMA blends. Heating scans were performed at 10 °C/min and cooling scan at 5 °C/min.

Another noteworthy feature was the widening of the glass transition defined as the temperature window between the onset and the end of the transition. This broadening in transition was also noted in DMA tests where the $\tan \delta$ peak intensity decreased with increasing PMMA content, indicating some modifications in the mobility of the amorphous phase by the presence of PMMA. Table 4.1 summarizes the transition temperature and transition width measured by DMA and DSC. In calorimetric measurement, the transition occurred over a range of 4 °C for pure PLA and over 11 °C for pure PMMA. For the 30 and 50% PLA blends, the transition width was much greater extending over 24 and 29 °C respectively. In DMA, transition width was calculated at half of the peak maximum. Transition width for pure materials was in agreement with those detected by DSC. Also, the broadest transition was recorded at 30% of PLA. As expected, for those injection molded blends where phase separation was evidenced, the width of each peak was similar to the width of the pure material's peak. It is interesting to notice how in the 50/50 injected molded blend, the peak width corresponding to PLA-rich phase was greatly widened (to 14 °C) although the blend was phase separated. It reveals that the PLA-rich phase has a wide concentration distribution caused by local heterogeneity at a macromolecular scale. This could be explained by the "self-concentration model" for miscible blends developed by Lodge and McLeish (Lodge and McLeish 2000). According to the "self-concentration" approach, the chain mobility of the lower T_g material tends to stay close their pure state chain mobility, whereas, for the the higher T_g material, the chain mobility increases as if it sensed more a blend average mobility. The consequence is that the glass transition broadness is greater when the blend is richer in the higher T_g material leading to an asymmetrical situation. In the current study, PMMA is the high T_g material and one can notice that the transition broadness is greater for the PMMA rich blends. Moreover, the greater difficulty in dissolving PMMA into a PLA major phase leads to phase separated blends (i.e 10 and 30% PMMA blends). Conversely, the higher mobility PLA chains are easier to solubilize in PMMA leading to a single phase at the complementary concentration (i.e. 10 and 30% PLA blends).

Table 4.1 Glass transition temperature and transition width for c-PLA/hv-PMMA blends.

% PLA	T _g (°C)				Transition width (°C)			
	DSC		DMA		DSC		DMA	
	2 nd heating	Injection molded	Compression molded		2 nd heating	Injection molded	Compression molded	
100	61	68	-	69	4	4	-	4
90	62	69	115	n.d	4	6	11	n.d
70	65	70	118	84	7	6	10	15
50	73	81	124	92	29	14	12	15
30	85	105	-	95	24	28	-	18
10	104	117	-	n.d	18	15	-	n.d
0	112	125	-	130	11	11	-	11

Figure 4-10 presents the second heating scan but this time with both the high crystallinity and with the amorphous PLA grades, i.e with hc-PLA and a-PLA. These polymer pairs were investigated to determine if PLA's optical purity or ability to crystallize alters the phase behavior of the blend. For both blend series, the T_g was unique and shifted with composition in a very similar fashion as for the c-PLA/PMMA series. Obviously, for the amorphous grade no crystallization occurred. For the hc-PLA/PMMA blend series, the crystalline behavior exhibited only some subtle differences. The pure hc-PLA crystallized more readily with a sharp cold crystallization centered around 100 °C. At this crystallization temperature, PLA is known to form the so-called α' crystals that tend to transform into the more stable α form by melt recrystallization or solid-solid transition prior to the melting endotherm. This explains the separate exotherm around 160 °C, suggesting that in the current conditions, the PLA partially crystallize in the α' form. These features did not lead to any dramatic increase in crystallization in the blends however and again crystallization was fully inhibited as soon as the 50% PMMA level was reached. At 10 and 30% PMMA, the melting endotherms were slightly sharper and of higher magnitude but the initial crystallinity were all close to zero. Thus, there wasn't any significant crystallinity developed during cooling even though a slow cooling rate of 5 °C/min was used. This shows that it would be difficult to generate crystalline parts in an industrial molding cycle where cooling rates are several orders of magnitude greater.



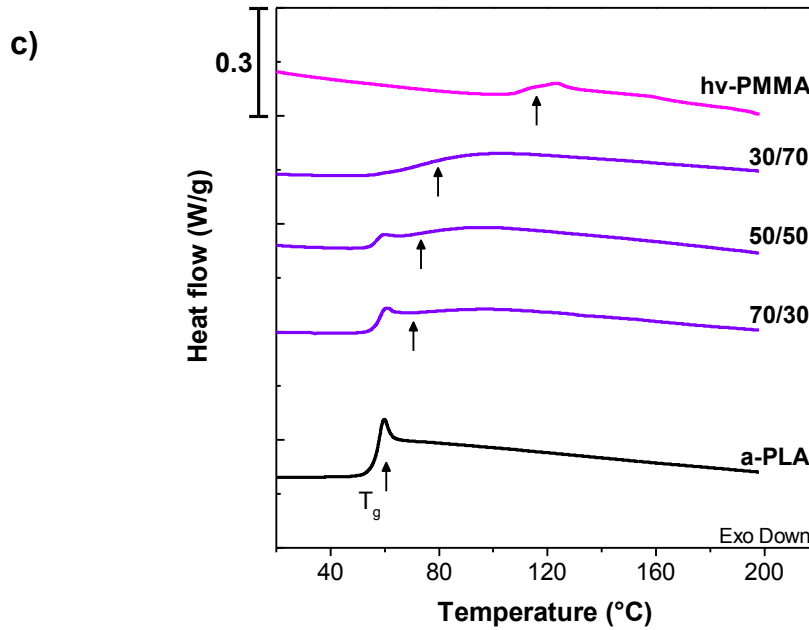


Figure 4-10 DSC thermogram for second heating scan of a) hc-PLA/hv-PMMA, b) hc-PLA/lv-PMMA, and c) a-PLA/hv-PMMA blends.

Dependence of T_g on composition was analyzed using classic predictions from the Fox and Gordon-Taylor equations (Gordon and Taylor 1952). The Fox equation considers an ideal blend assuming similar specific volume for the two components, while the Gordon-Taylor enables to consider specific interaction through modification of an empirical parameter k_{GT} . The Fox and Gordon-Taylor equation can respectively be written as:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad 4.1$$

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k_{GT}(w_2) T_{g2}}{w_1 + k_{GT}(w_2)} \quad 4.2$$

where T_{gi} denotes glass transition temperature of the pure component, i.e. 1 and 2, w_1 is the weight fraction of the first component. The k_{GT} parameter value depends on the change in thermal expansion coefficient of the components as they change from the glassy to rubbery form. If k_{GT} is set to a value of T_{g1}/T_{g2} , the Gordon-Taylor reduces to the Fox Equation, and in the limiting case where $k_{GT}=1$, equation 4.2 is reduced to a linear additivity rule. Figure 4-11 displays the measured glass transition temperature along with predictions from the theoretical

equations. In all cases, the measured glass transition temperature was lower than the Fox equation predictions, indicating a negative deviation. A good agreement was obtained for each pair using different Gordon-Taylor parameter k_{GT} , from 0.2 corresponding to hc-PLA/lv-PMMA system to 0.4 for a-PLA/hv-PMMA pair. The k_{GT} value can be considered as a measure of the interactions strength between components in the blend. Low values of k_{GT} have been interpreted as a weak interaction between polymer chains, in this particular case, between the ester carbonyl of PLA and the acrylic carbonyl of PMMA (Li and Woo 2008). That assumption is in agreement with the transition broadness observed for all PLA/PMMA systems evaluated in the present work and, can suggest that we are dealing with systems that are close to the solubility limit.

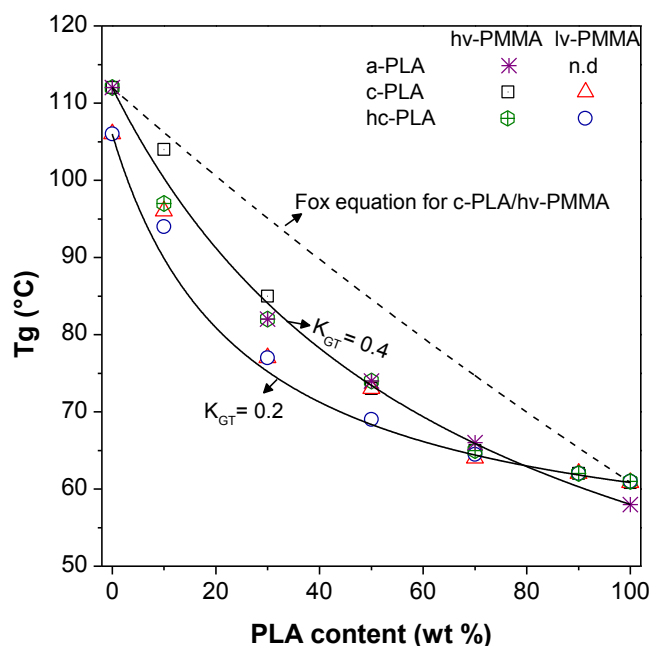


Figure 4-11 Glass transition temperature as function of PLA content. Gordon-Taylor Equation predictions (solid lines) and Fox Equation predictions (dash line).

Separate annealing tests were made on selected PLA/PMMA samples to investigate if crystallization and phase separation could be induced. Figure 4-12 displays the DSC curves upon second heating of c-PLA/hv-PMMA after annealing at 110 °C for 30 min. The pure c-PLA crystallized during thermal treatment and showed two clear melting endotherm around 168 and 173 °C, upon re-heating. The endothermal peak corresponds to a crystallinity fraction $X_c =$

35%. These melting peaks are assigned to the melting of α' and α crystals (Jalali, Huneault et al. 2016). When 30% PMMA was added, crystallinity was reduced, but annealing enabled the PLA phase to reach a crystalline fraction of 28 %. Blends with 50% and 70% PMMA did not exhibit any significant endotherm peak indicating that they remained completely amorphous even after a 30 min annealing at 110 °C.

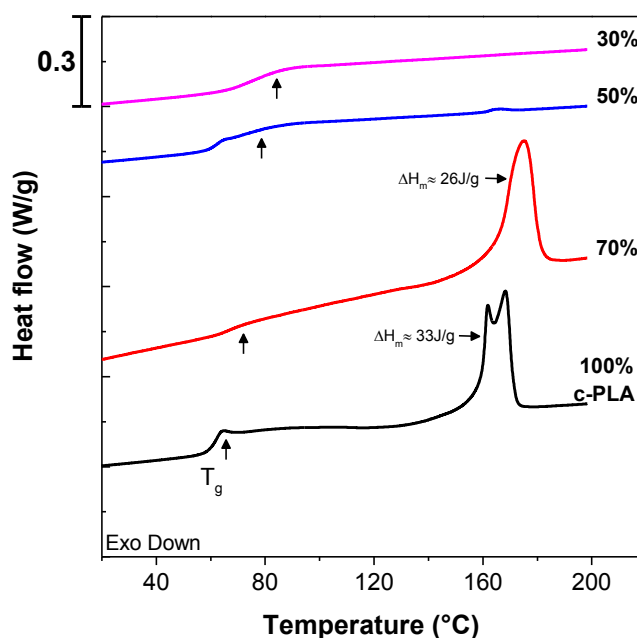


Figure 4-12 DSC thermogram of c-PLA/hv-PMMA system after annealing for 30 minutes at 110 °C.

It is experimentally difficult to monitor real-time crystallization of slowly crystallizing materials by calorimetry since the exothermic heat flow rates may become small and cannot be accurately measured. An alternative way to determine the onset of crystallization is to monitor the rheological response over time. Since the onset of crystallization can be seen as a physical crosslinking between amorphous chains, it has a tremendous effect on the viscoelastic properties of a polymer. This technique has been used before, for example, to monitor small exothermic changes related to PLA stereocomplexation (Saeidlou, Huneault et al. 2012). Annealing tests were therefore carried out under small-strain oscillatory shear. Figure 4-13 presents the

evolution of complex viscosity for pure PLA, for c-PLA/hv-PMMA and for hc-PLA/lv-PMMA blends at 130 °C. For pure c-PLA and pure hc-PLA, crystallization is evidenced by the increase in melt viscosity observed over the duration of the test. In fact, their viscosity was never at steady-state indicating that crystallization had already begun at the start of the rheological monitoring. For blends with 30% PMMA, a viscosity plateau was first observed followed by a gradual increase in complex viscosity. The plateau region, that can be referred to as the crystallization induction period is, for both blend series, very long, in the order of 45-60 min. At 50% PMMA, the complex viscosity was stable over the 120 min of the experiment. Thus, to all practical purposes, the 50% PMMA blend cannot be crystallized even using long annealing times and a temperature that is typically favorable to PLA crystallization. It is noteworthy that pure PLA does not have a wide crystallization window compared to other common polymer because it has a relatively high T_g and low melting temperature. The addition of PMMA, by increasing the T_g of the material further reduced the chain mobility in the typical temperature window for PLA crystallization. This comes at the same time with a reduced driving force for crystallization because of T_m reduction and lower enthalpy gain. This means that crystallization cannot be used as an additional means to improve the temperature resistance of the blend. However, it boasts the advantage of preserving the transparency of the material.

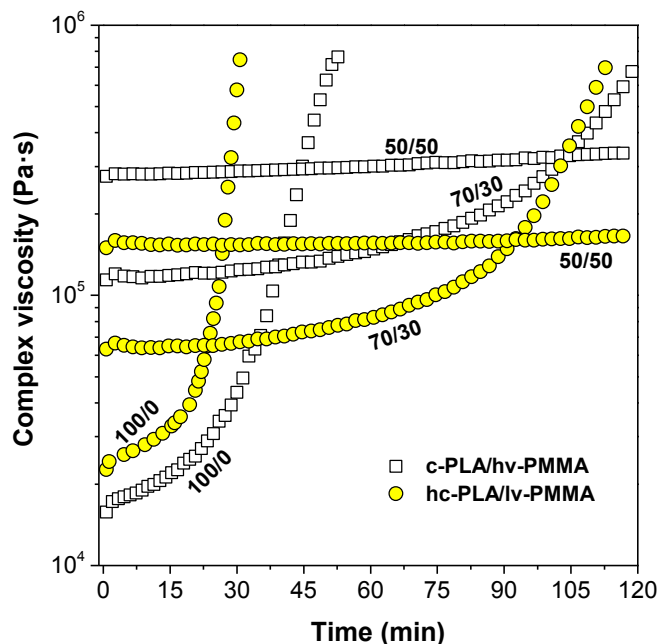


Figure 4-13 Complex viscosity evolution at 130 °C and 0.628 rad/s for c-PLA/hv-PMMA and hc-PLA/lv-PMMA blends.

4.6. Conclusions

Phase behavior, thermal, mechanical and rheological properties of PLA/PMMA blends were investigated. It was found that the blends can be transformed into a single phase material but that a sufficiently long blending period is necessary to homogenize the blends. This explains literature's contradicting results reported in studies that used different blending protocols. The single-phase behavior in the melt state was supported by nearly additive blend viscosity as a function of composition and by examining Cole-Cole plots that showed the typical behavior of a single-phase system. Calorimetric data showed that a quiescent heating/cooling was sufficient to transform a seemingly 2 two phase system (2 separate T_g) into a single T_g material. The very wide glass transitions were however indicative of a wide composition distribution that could be interpreted as sign of imminent separation. In terms of tensile modulus and strength, the properties were also very close, but always slightly superior, to those predicted by a linear mixing rule. This confirmed that PLA and PMMA are very compatible in the solid state, even if some phase separation was observed by dynamic mechanical analysis.

4.7. Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial contribution of the Fond de recherche nature et technologie (FRQNT) of the province of Québec, Canada.

CHAPITRE 5. PROPRIÉTÉS DES MÉLANGES PLA/PMMA AVEC DES CHARGES MINÉRALES

5.1. Avant-propos

Auteurs et affiliations

Mauricio Gonzalez-Garzon : Département de génie chimique et de génie biotechnologique, Faculté de Génie, Université de Sherbrooke.

Shant Shahbikian : Département de génie chimique et de génie biotechnologique, Faculté de Génie, Université de Sherbrooke.

Michel A. Huneault : Département de génie chimique et de génie biotechnologique, Faculté de Génie, Université de Sherbrooke.

Date d'acceptation : 27 juin 2018.

État de l'acceptation : Version finale publiée

Revue : Journal of Applied Polymer Science

Référence: *Journal of Applied Polymer Science*, 136, 46927. DOI: 10.1002/app.46927.

Titre en français : Propriétés des mélanges PLA/PMMA à charges minérales.

Contribution au document : Le présent article examine les propriétés rhéologiques, thermiques et mécaniques du mélange binaire PLA/PMMA (50/50) chargé avec des particules minérales. L'étude évalue l'effet de renforcement en fonction de la concentration de trois différents types de minéraux, sélectionnés en raison de leur faible coût et de leur disponibilité commerciale. Ces minéraux diffèrent par la taille, la forme et la nature des particules; dans le but d'évaluer plus en détail leur interaction avec le mélange miscible PLA/PMMA.

5.1.2. Résumé en français

Cette étude examine l'influence de trois minéraux différents, à savoir l'argile, le carbonate de calcium et le quartz, sur les propriétés physiques, thermiques et mécaniques du mélange poly (acide lactique)/poly (méthacrylate de méthyle). Le comportement rhéologique et la structure de phase ont été initialement étudiés par rhéologie de cisaillement oscillatoire de petite amplitude (SAOS). Les matériaux remplis d'argile et de quartz présentaient une augmentation de la viscosité à basse fréquence associée à la présence d'une limite élastique. Cependant, ce comportement n'a pas été observé pour les mélanges chargés de carbonate de calcium en raison d'un effet de dégradation sur la matrice. Pour élucider cet aspect, la stabilité thermique et les propriétés thermiques ont été examinées par analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage, montrant que le carbonate de calcium favorise la dégradation de la phase de PLA. Aucun effet de nucléation n'a été observé en présence des minéraux. L'analyse dynamique mécanique et la caractérisation mécanique ont révélé une augmentation de la température de ramollissement globale et un effet de renforcement pour les composites à base d'argile et de quartz.

Mots clés : Poly (acide lactique), poly (méthacrylate de méthyle), mélanges, charges minérales, renforcement.

5.2. Properties of mineral filled PLA/PMMA blends

Mauricio Gonzalez-Garzon¹, Shant Shahbikian¹, Michel A. Huneault¹

¹Département de Génie Chimique et de Génie Biotechnologique, Université de Sherbrooke,
2500 Boulevard de l'Université de Sherbrooke Québec J1K 2R1, Canada

5.2.1. Abstract

This study examines the influence of three different minerals, i.e. clay, calcium carbonate and quartz on the physical, thermal and mechanical properties of Poly(lactic acid)/Poly(methyl methacrylate) blends. Rheological behavior and phase structure were initially studied by small-amplitude oscillatory shear rheology. Clay and quartz filled materials presented an increase in viscosity at low frequency associated to the presence of a yield stress. However, this behavior was not observed for calcium carbonate filled materials due to a matrix degradation effect. To elucidate this aspect, thermal stability and thermal properties were examined by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, showing that calcium carbonate promotes degradation of the PLA phase. No nucleating effect was observed in the presence of the minerals. Dynamical mechanical analysis and mechanical characterization revealed an increase of the overall softening temperature and, a reinforcing effect for clay and quartz based composites.

Keywords: Poly(lactic acid), poly(methyl methacrylate), blends, fillers, minerals, reinforcement.

5.3. Introduction

The use of biobased Poly(lactic acid) (PLA) has increased considerably over the last decade due to the interest for alternatives to traditional petrochemical-based polymer in different kind of applications. PLA presents a reduced carbon footprint since it can be produced from renewable feedstock. It can also be completely biodegraded and composted once hydrolyzed. Its stereochemical structure allows the formation of amorphous and semi-crystalline grades depending on the content of L or D units in the PLA chain providing a wide range of mechanical, barrier and optical properties. Additionally, PLA has a wide market versatility reaching packaging, textiles, biomedical, and pharmaceutical applications (Auras, Harte et al. 2004, Gupta, Revagade et al. 2007, Lim, Auras et al. 2008). However, long life cycle applications are currently not feasible because PLA is prone to hydrolysis over time, especially in humid environments due to its low glass transition temperature, around 60 °C which limits also its thermal resistance. These are two serious issues which limit the use of PLA in engineering applications.

In practical terms, thermal resistance can be defined as the capacity of a material to keep its properties (or at least those of interest) at an appropriate level during the service conditions for a relevant period of time. The thermal resistance of PLA can be improved by increasing its crystallinity and/or by increasing its glass transition temperature. Reported strategies include the use of thermal treatments (Harris and Lee 2008), addition of plasticizers and nucleating agents (Li and Huneault 2007), co-crystallization by stereocomplex formation (Saeidlou, Huneault et al. 2012), cross-linking (Baker, Vogel et al. 2008) and chain extension reactions (Zhong, Ge et al. 1999). Another potential method is to blend PLA with other polymers having better thermal resistance. Blends with polystyrene (Sarazin and Favis 2003), polyamide (Nuzzo, Coiai et al. 2014), polycarbonate (Hashima, Nishitsuji et al. 2010), polyoxymethylene (Guo, Zhang et al. 2015), and polytrimethylene terephthalate (Lin and Cheng 2011) have been investigated. However, these blends are immiscible and in an immiscible blend the glass transition temperature of PLA remains unchanged. Therefore, PLA should be in minor phase to notice a relevant improvement in thermal resistance. Very few polymers are miscible with PLA. PLA was reported to form partially miscible blends with polyethylene glycol (Sheth, Kumar et al. 1997) and polycaprolactone (Harada, Iida et al. 2008), blends that target biodegradability and short-term applications, principally. These polymers have low temperature resistance and low

glass transition temperature and therefore do not increase PLA's temperature resistance. Another polymer that was reported to be miscible with PLA is poly(methyl methacrylate) (PMMA). Blends of PLA with PMMA have raised considerable interest in the recent years due to its higher temperature resistance. PMMA is also of similar tensile modulus and strength than PLA and is known for its high transparency and its outstanding weatherability. Thus, the addition of PMMA to PLA can increase the glass transition temperature, heat resistance and the hydrolytic stability of PLA, resulting in a partially biobased material with an interesting potential for long-term applications. Nevertheless, miscibility between PLA and PMMA is not a straightforward issue and changes in preparation method (Zhang, Zhang et al. 2003, Samuel, Raquez et al. 2013) or in PMMA tacticity (Li and Woo 2008) can lead to different phase behavior. For melt-mixed blends, different authors have reported contradictory conclusions; e.g., single phase blends using two-roll mill (Shirahase, Komatsu et al. 2006) and phase-separated blends using single or twin screw extrusion (Le, Lehman et al. 2006, Anakabe, Zaldua Huici et al. 2015). In a previous study on the properties and phase structure of PLA/PMMA blends, it was revealed that a sufficiently long melt blending period is crucial to obtain a single phase material. The blends had slightly higher strength and modulus in the full composition range, and thermal resistance of the 50/50 blend were 15 °C higher than that of the pure PLA (Gonzalez-Garzon, Shahbikian et al. 2018).

Mineral filler addition is another route that can be used to improve specific properties of polymeric materials. Mineral fillers can increase mechanical strength and thermal properties and even reduce the hydrolytic degradation rate. For PLA, the addition of mineral fillers could be a route to diversify its use to more durable applications and, moreover, reduce the global cost. Different kinds of fillers have been blended with PLA, including calcium-based fillers (Urayama, Ma et al. 2003), clays (Ouchiar, Stoclet et al. 2015), carbon (Huda, Drzal et al. 2006) or glass fibers (Wan, Wang et al. 2001), natural cellulosic fibers (Arias, Heuzey et al. 2013) and powders (Petinakis, Yu et al. 2009), among others. For instance, the use of calcium sulfate has been reported to maintain tensile and impact properties of PLA at an acceptable level even when concentrations close to 50 % wt are added (Murariu, Ferreira et al. 2007). Other authors have reported the use of precipitated calcium carbonate to increase the viscoelastic properties of PLA by the formation of a network structure when added at levels above of 30 % wt. (Gu, Zou et al. 2009). The mechanism by which fillers modify polymers' properties is complex and depend on

factors as particle size and geometry, chemical nature and surface treatments. Conflicting reports can be found even for the same type of filler. For example, some authors have reported that nanoclays can delay the hydrolytic degradation of polyesters due to the improvement on barrier properties (Lee, Park et al. 2002, Wu and Wu 2006, Wu, Wu et al. 2007) or improve thermal stability (Pluta, Galeski et al. 2002). In an opposite direction, several other authors reported that addition of clays has a catalytic effect on hydrolytic degradation of aliphatic polyesters (Maiti and Batt 2003, Ray, Yamada et al. 2003, Paul, Delcourt et al. 2005). Also nanoscale fillers were found to promote more degradation in PLA than micro-sized ones (Zhou and Xanthos 2008). Similar results showing a decrease in thermal and mechanical properties and molecular weight reduction have been reported for PLA filled with zinc oxide. However, silane treated zinc oxide did not promote PLA degradation (Murariu, Doumbia et al. 2011). On the other hand, the incorporation of fillers in PMMA has principally been focused on improving its thermal stability and its flame retardancy. Addition of clays (Hwu, Jiang et al. 2002, Zhu, Start et al. 2002) and metal oxides (Laachachi, Cochez et al. 2005) have been investigated for these purposes. The use of graphite particles to improve electrical conductivity has also been studied (Chen, Weng et al. 2003). However, only very few studies report the use of fillers in PLA/PMMA blends. One of them reports the effect of chopped glass fiber on the physical properties of PLA/PMMA blends, suggesting that the addition of glass fiber does not affect the miscibility of the blend (Cousins, Lowe et al. 2017). In other communication, the effect of nanosilica in structure interaction of PLA/PMMA was studied, concluding that nanosilica particles have more affinity with the PLA phase causing selective absorption of PLA on the surface of nanosilica and inducing phase separation (Hao, Kaschta et al. 2016). By contrast, a recent communication reports the localization of graphene in an immiscible PLA/PMMA blend, supporting that graphene tries to settle more in the PMMA phase due to better wetting (Paydayesh, Arefazar et al. 2016). The present work proposes to study the rheological, thermal and mechanical properties of binary 50/50 PLA/PMMA blend filled with three common minerals, namely calcium carbonate, clay, and quartz, in order to evaluate the reinforcing effect as a function of the mineral concentration. The minerals were selected because of their low cost and commercial availability. Additionally, it is noteworthy that these minerals differ in particle size, shape, and nature; with the goal to assess in greater detail their interaction with the miscible PLA/PMMA blend.

5.4. Experimental

5.4.1. Materials

A semi-crystalline poly(lactic acid) (PLA), Ingeo™ 4032D, supplied by NatureWorks and a commercial poly(methyl methacrylate) (PMMA), Plexiglass® V826, supplied by Arkema were used to prepare the binary blend. Three different reinforcing minerals were used as fillers, namely, clay, quartz and calcium carbonate. The specific grades were Kamin35 with a particle size of 7 μm for clay, Imsil A10 with a particle size of 2.4 μm for quartz and Omyacarb UF with a particle size of 0.7 μm for calcium carbonate. Specific areas of the minerals have been measured by BET and were respectively equal to 11.2 m^2/g , 5.5 m^2/g , and 10.3 m^2/g .

5.4.2. Processing

Since PLA is sensitive to hydrolysis at high temperatures in presence of humidity, the PLA and PMMA were dried at least 24h under vacuum at 50 °C prior to processing. An internal mixer, HAAKE PolyLab 300P, was used for melt-blending. The blending was carried out at 180 °C and 60 rpm for 10 minutes.

5.4.3. Characterization

Rheological properties

Sample disks of 25 mm diameter and 1 mm thickness were prepared by compression molding at 200 °C. Prior to molding and before rheological measurements, materials were dried under vacuum at 50 °C for a minimum of 12 h. The rheological characterization of the unfilled and filled blends was carried out in the oscillatory shear mode at 200 °C using a 25 mm plate-plate geometry in an Anton-Paar MCR-502 rheometer. Low strain amplitude between 1-5% was used for all oscillatory experiments over the frequency range of 0.1 to 300 rad/s. The rheometer testing chamber was maintained under a nitrogen flow to minimize degradation of the polymers, and specimens were allowed to equilibrate for 10 minutes prior to the start of the frequency sweep.

Differential scanning calorimetry (DSC)

Thermal characterization measurements were performed on 10 mg samples using a DSC TA Instrument Q-1000 under nitrogen flow. The samples were heated from -10 °C to 200 °C at 10 °C/min to erase thermal history, cooled down to -10 °C at 5 °C/min, and heated again to 200 °C at 10 °C/min. The cooling and second heating scans were used to evaluate the material's ability to crystallize and to assess the thermal transition temperatures.

Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermal stability of prepared samples was assessed by TGA carried out on Setaram SETSYS evolution 24 TGA with a heating ramp of 20 °C/min under argon flow, from room temperature up to 600 °C.

Mechanical properties

Tensile tests were performed following the ASTM D638 standard on Type IV specimens with an Instron 4202 tensile testing machine using a crosshead speed of 1 mm/min. A contacting axial extensometer Epsilon 3442 was used to precisely monitor the initial deformation rate. The specimens were prepared by compression molding at 200 °C and were conditioned for at least 48h at room temperature after their molding. Reported values are the averages obtained over at least seven measurements.

Dynamical mechanical analysis (DMA)

DMA analyses were carried out using a PerkinElmer DMA 8000 in a dual cantilever bending mode with an amplitude of 50 µm and frequency of 1 Hz. Storage and loss modulus were measured as a function of temperature from 30 to 150 °C at a heating rate of 3 °C/min. Bars of 40 x 6 x 3 mm were used for the DMA testing. These bars were cut out from molded tensile specimens using a sliding microtome Leica SM2500.

5.5. Results and discussion

5.5.1. Viscoelastic behavior

Processability of polymeric materials is highly dependent on rheological properties. In order to assess and understand the influence of mineral fillers on PLA/PMMA melt rheology, oscillatory shear measurements were performed in the linear viscoelastic domain. Figure 5-1 presents the storage and loss modulus as a function of frequency for blends with different concentrations of quartz, clay and calcium carbonate. For unfilled PLA/PMMA blend, a typical viscoelastic behavior for linear polymers was observed, with terminal slope of 2 and 1 at low frequency for G' and G'' , respectively. As mineral content increased, both moduli tended to shift monotonically upward and the storage modulus became closer to the loss modulus, showing less dependence on frequency. At 30 vol. % concentration, storage and loss modulus got much closer to each other and followed a slope of 1 for all used minerals. However, at 53 vol. %, only quartz and clay showed a higher elastic modulus. In the case of quartz, G' is above G'' at frequencies above 50 and below 5 rad/s and overlaid between this range, while the elastic modulus of clay at the same concentration level is above the loss modulus over the whole frequency range. The high increase in melt elasticity for clay and quartz indicates that there is a structure forming due to interparticle interactions and that the system behavior progressively evolves from that of a viscoelastic fluid to that of an elastic solid as the mineral concentration is increased. There is a critical concentration at which $G' > G''$ over the full frequency range and at which both moduli become independent of frequency. This critical concentration has been associated to the maximum packing fraction (Cassagnau 2013). In the present case, this critical concentration seems to be close to 53 vol. % for quartz and clay particles. Surprisingly, a decrease in viscous and elastic modulus was observed in presence of calcium carbonate. Also, the elastic modulus at high mineral concentration exhibited only a very limited rise at the low-frequency rise indicating that the network formation was delayed.

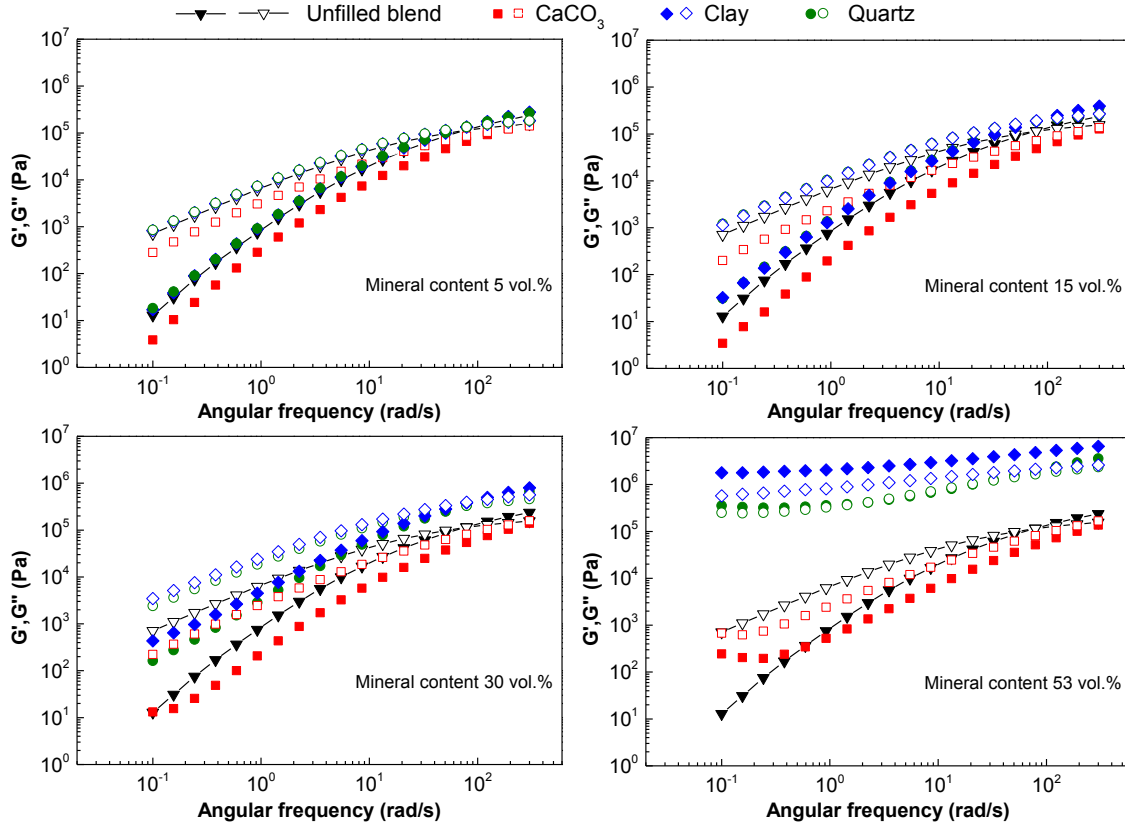


Figure 5-1 Elastic (filled symbols) and loss (open symbols) moduli as a function of frequency for PLA/PMMA blends at different filler concentrations.

In Figure 5-2, complex viscosity at 200 °C is plotted as a function of frequency for PLA/PMMA 50/50 blend with up to 53 vol. % mineral. To approximate the yield stress at low frequencies, the Carreau-Yasuda equation with an additional yield stress term ($\frac{\sigma_0}{\omega}$) was used to fit the complex viscosity data:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0 [1 + (\lambda\omega)^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad 5.1$$

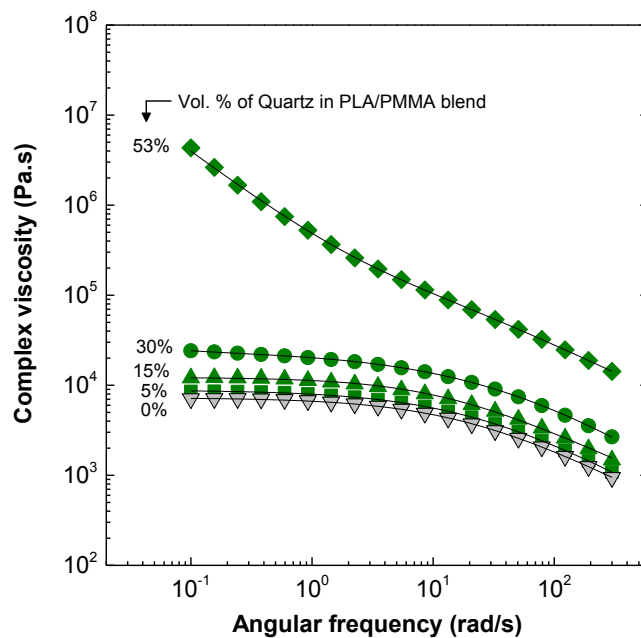
where η^* is the complex viscosity, ω is the frequency, σ_0 is the yield stress, η_0 is the zero-shear viscosity, λ is the characteristic relaxation time, a is the Yasuda parameter and n is the shear thinning index. Solid lines displayed in Figure 5-2 represent the best fit using equation 5.1.

The unfilled blend exhibited a Newtonian plateau at low frequencies as expected for linear polymers. The 5 and 15 vol. % of quartz and clay exhibited higher complex viscosity, especially

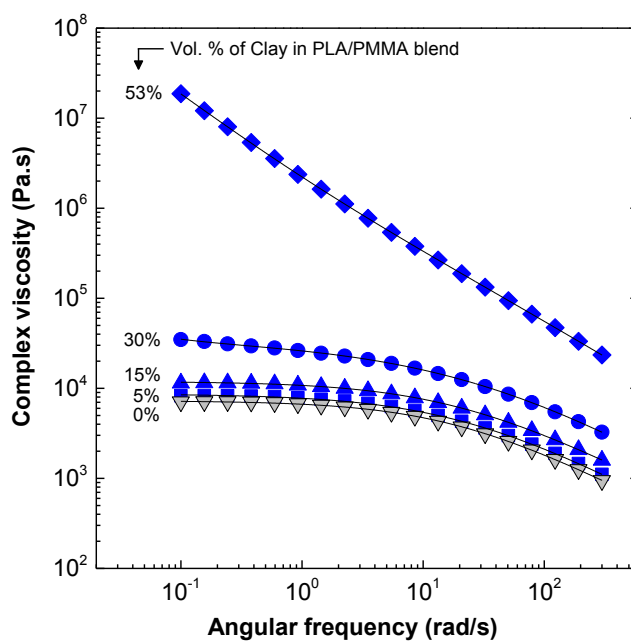
at low frequency but a behavior similar to that of the unfilled blend. Since all blends presented shear thinning at high frequency, the influence of quartz and clay particles diminished with increasing frequency. At 30 vol. %, the complex viscosity was further increased and the transition between the shear-thinning region and Newtonian plateau was pushed to lower frequency. At this concentration, quartz and clay filled blends presented a small viscosity rise at low frequency indicative of a yield stress. The yield stress approximated by the use of Eq. 5.1 was 150 and 430 Pa respectively for quartz and clay. By increasing the filler content to 53 vol. %, the Newtonian plateau was replaced by a viscosity increase and a considerable increase was observed with yield stress, reaching 3.9×10^5 Pa for quartz and around 1.7×10^6 Pa for clay. Despite the fact that quartz and clay presented similar viscous behavior, it is noteworthy that clay particles had a stronger effect at low frequency. At 30 vol. %, complex viscosity was 44% higher when clay was used instead of quartz and at 53 vol. % the viscosity of the clay filled blend became 4 times that of the quartz filled blend.

The addition of calcium carbonate showed a completely opposite behavior compared with clay and quartz. As shown in Figure 5-2 (c), the complex viscosity shifted downward as soon as calcium carbonate was introduced, exhibiting a much lower dependency on frequency and presenting a well-defined Newtonian plateau at all volume fractions below 53 vol. %. This drop in viscosity can be attributed to chain scission in the polymer matrix. Since viscosity depends on molecular weight at a power of 3.4, even small variations in molecular weight due to chain scission lead to large changes in viscosity. Even though the viscosity dropped at 53 vol. %, a slight rise was evidenced at low frequencies. The data fitting lead to an estimated yield stress of 254 Pa which is obviously much smaller than the one observed with quartz and clay at the same concentration.

a)



b)



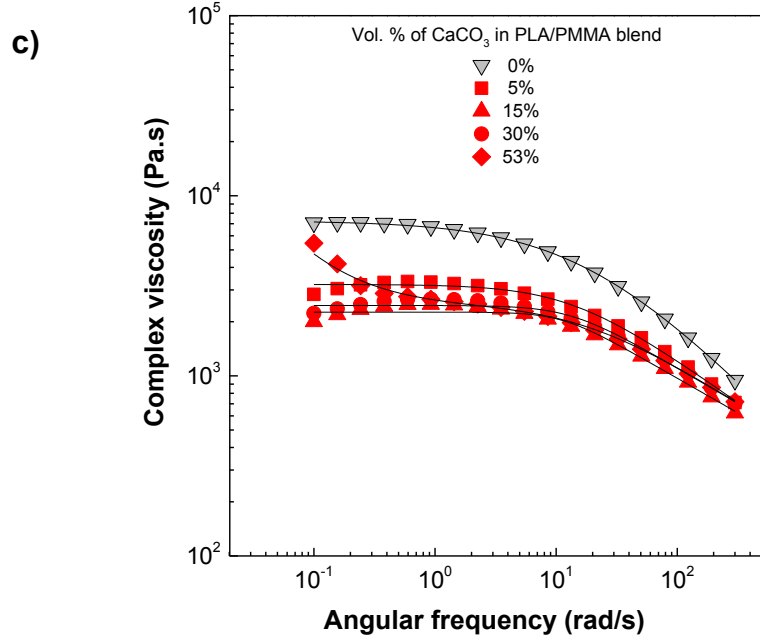


Figure 5-2 Complex viscosity of mineral filled PLA/PMMA (50/50) blends at 200°C: a) quartz, b) clay, and c) calcium carbonate. Carreau-Yasuda equation (solid lines).

To further analyze the filler influence, the viscosity data was compared to the prediction from well-known Einstein and Krieger-Dougherty equations. Einstein equation is one of the first models to predict a viscosity increase due to adding spherical particles at low concentration, while Krieger-Dougherty model is frequently used to predict the relative viscosity for suspensions of rigid solid particles at volume fractions up to the maximum packing concentration. Einstein and Krieger-Dougherty equation can respectively be written as:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5\varphi \quad 5.2$$

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_{max}}\right)^{-B\varphi_{max}} \quad 5.3$$

where η is the viscosity of the filled blend, η_0 is the pure polymer viscosity, φ is the filler volume fraction, φ_{max} is the maximum packing fraction and B describe the thickening power associated to the particular mineral particles. The maximum packing fraction and parameter B are related to the filler particle shape. In the case of randomly packed rigid spheres, the maximum packing fraction is 0.64. This value can be higher for a wide particle size distribution because small particles can better distribute in the interstice between larger ones. In the case of parameter B ,

values of 2.5 to 9 have been reported by Barnes (Barnes 2003) for mineral particles of different shapes.

Figure 5-3 compares the experimental viscosity data to predictions from Equation 5.2 and 5.3. Einstein's equation shows a good agreement with data for filler concentration below 15 vol. % for quartz and clay, suggesting that particles do not interact with each other at this concentration. However, the Krieger–Dougherty equation with its adjustable parameters ϕ_{\max} and B , was better suited to fit the relative viscosity data over the full range of volume fraction. It is interesting to notice how the shape of the curve changes in accordance with the nature of the filler. In particular, the relative viscosity of clay based blends increased more sharply with filler concentration than for quartz based blends. This can be interpreted as an indication of interparticle interaction and is in agreement with the fact that the maximum packing fraction was higher for quartz particles, around 0.78, compared with that of clay particles, around 0.56. These differences in maximum packing values are in agreement with the higher aspect ratio of clay.

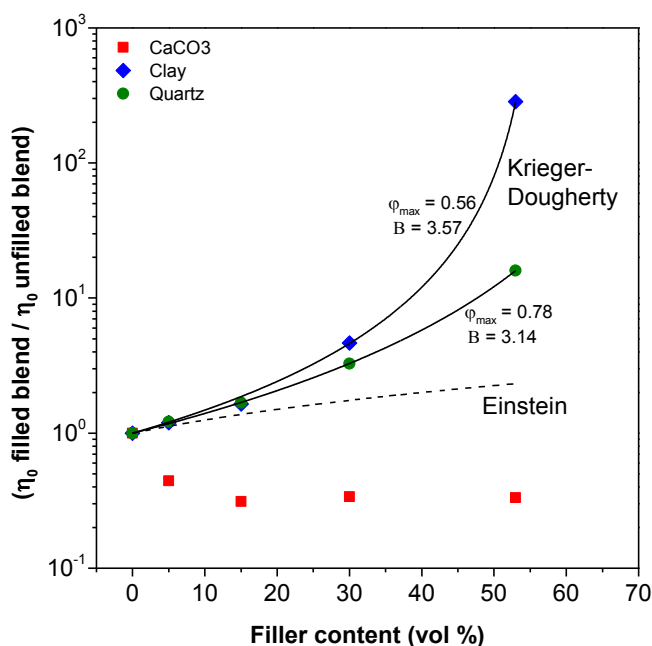


Figure 5-3 Effect of mineral concentration on the relative zero-shear viscosity of PLA/PMMA blends. Krieger-Dougherty fit (solid lines) over Einstein equation (dashed line).

Since calcium carbonate led to obvious chain scission in the polymer matrix, there was no relation with the theoretical models of Einstein and Krieger-Dougherty and the viscosity was shown to rapidly decrease with filler concentration. Additional experiments were carried out with calcium carbonate to single out the effect of the mineral on the pure components. Figure 5-4 displays the complex viscosity versus frequency curves for PMMA and PLA filled with various calcium carbonate concentrations. Tests were carried out at 180 °C on PLA to minimize thermal degradation and at 200 °C on PMMA based blends. For pure PMMA, the addition of calcium carbonate increased the viscosity systematically. The viscosity versus concentration plot, presented within the figure, shows that the viscosity can be well described by Krieger-Dougherty model using a maximum packing value of 0.58. Also, fitting of the viscosity versus frequency data with Eq.5.1 led to a yield stress of 1.04×10^5 Pa at 53 vol. %, suggesting that calcium carbonates particles are capable of interacting with each other to form a network structure and confirming that addition of calcium carbonate in PMMA follow expected trends.

For PLA (Figure 5-4b), the addition of calcium carbonate systematically reduced the viscosity of the blend especially at high frequency. The viscosity dropped by around 32% just with the addition of 5 vol. % calcium carbonate. Further drops were noted with increasing concentration and at 30 vol. %, the low-frequency viscosity was reduced by one order of magnitude compared to that of unfilled PLA. At 53 vol. % the viscosity started to increase again at low frequency indicating the resurgence of a yield stress. It is noteworthy that frequency sweeps were carried out from high to low frequency. Therefore, structure formation may be promoted by the oscillatory flow. One possible explanation for PLA degradation in the presence of calcium carbonate is that residual water reacting with the calcium carbonate surface may induce alkaline conditions known to promote hydrolysis of ester linkage present in PLA (Tsuji and Ikada 1998, Rodriguez, Marcos et al. 2016).

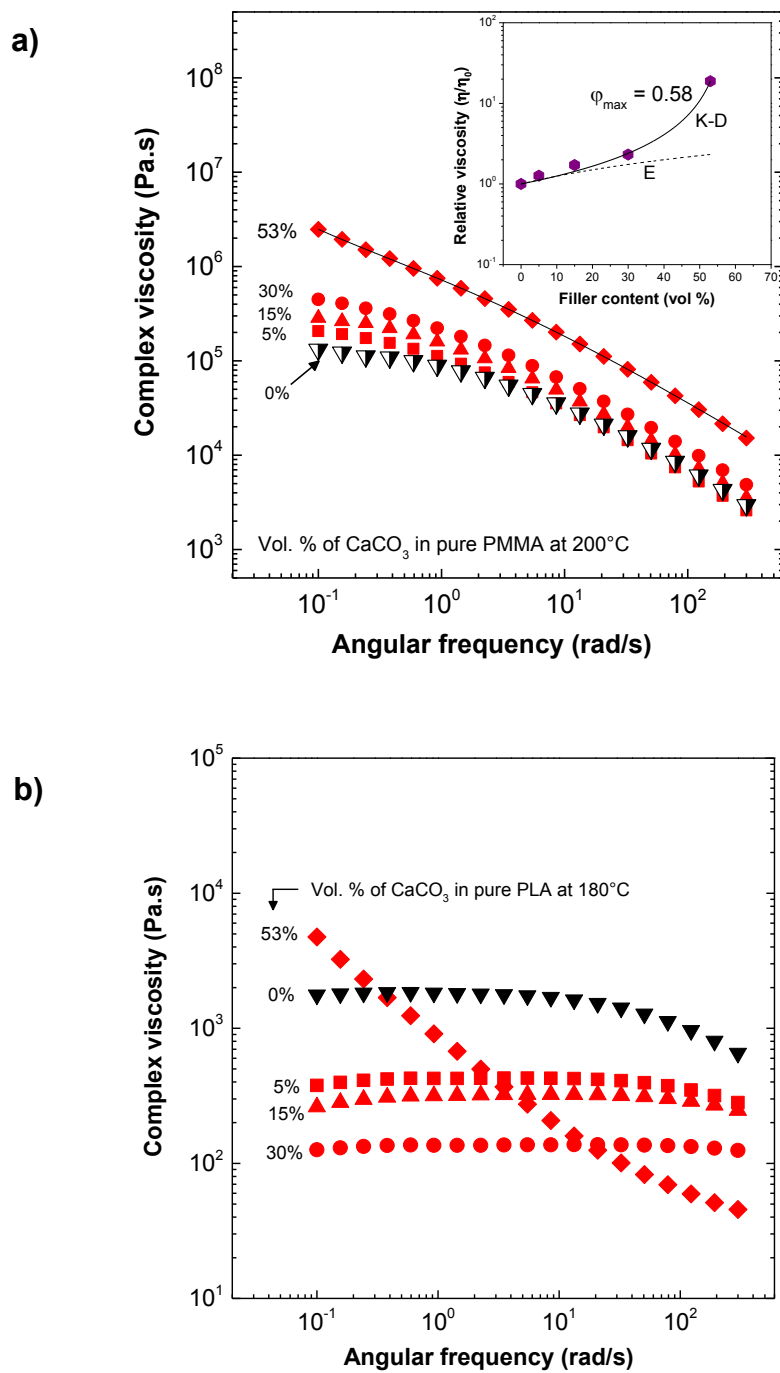


Figure 5-4 Effect of calcium carbonate on the complex viscosity of a) pure PMMA, and b) pure PLA.

5.5.2. Thermal properties and stability

DSC analysis was employed to evaluate the effect of mineral filler on the phase transitions of the polymer matrix. Figure 5-5 presents the cooling and second heating scans for pure PLA and PLA/PMMA blend when 5 vol. % of mineral was added. Upon cooling, PLA exhibited a glass transition around 55 °C. The T_g remained at that value when different types of mineral fillers were added. When calcium carbonate was added, a slight crystallization peak was observed around 95 °C. In the subsequent heating, the glass transition was detected around 61 °C both for PLA and for 5 vol. % filled materials. For PLA, an exothermic peak related to a cold crystallization was present at 135 °C followed by a melting endotherm peaking at 168 °C. For filled materials, the exothermic peak shifted to lower temperatures, 116, 111 and 108 °C respectively for clay, quartz and calcium carbonate, and a double melting peak was noticed at higher temperature. However, the cold crystallization (ΔH_{cc}) and melting (ΔH_m) enthalpies did not change significantly (even at higher filler concentrations not presented here), leading to the conclusion that calcium carbonate, clay, and quartz were not nucleating any PLA crystallinity.

The PLA/PMMA blend in Figure 5-5(b) did not exhibit any crystallization exotherm upon cooling. This was confirmed during subsequent heating since no melting endotherm was observed. However, one single broad glass transition was observed around 77 °C. The single glass transition is indicative of the blend miscibility. In the current blends, the PMMA is much more viscous than the PLA. The mixture's viscosity increase is therefore largely responsible for the reduction in PLA crystallization rate that lead to fully amorphous materials upon cooling. This reduction in crystallization rate was noted in previous work on unfilled PLA/PMMA blends (Gonzalez-Garzon, Shahbikian et al. 2018).

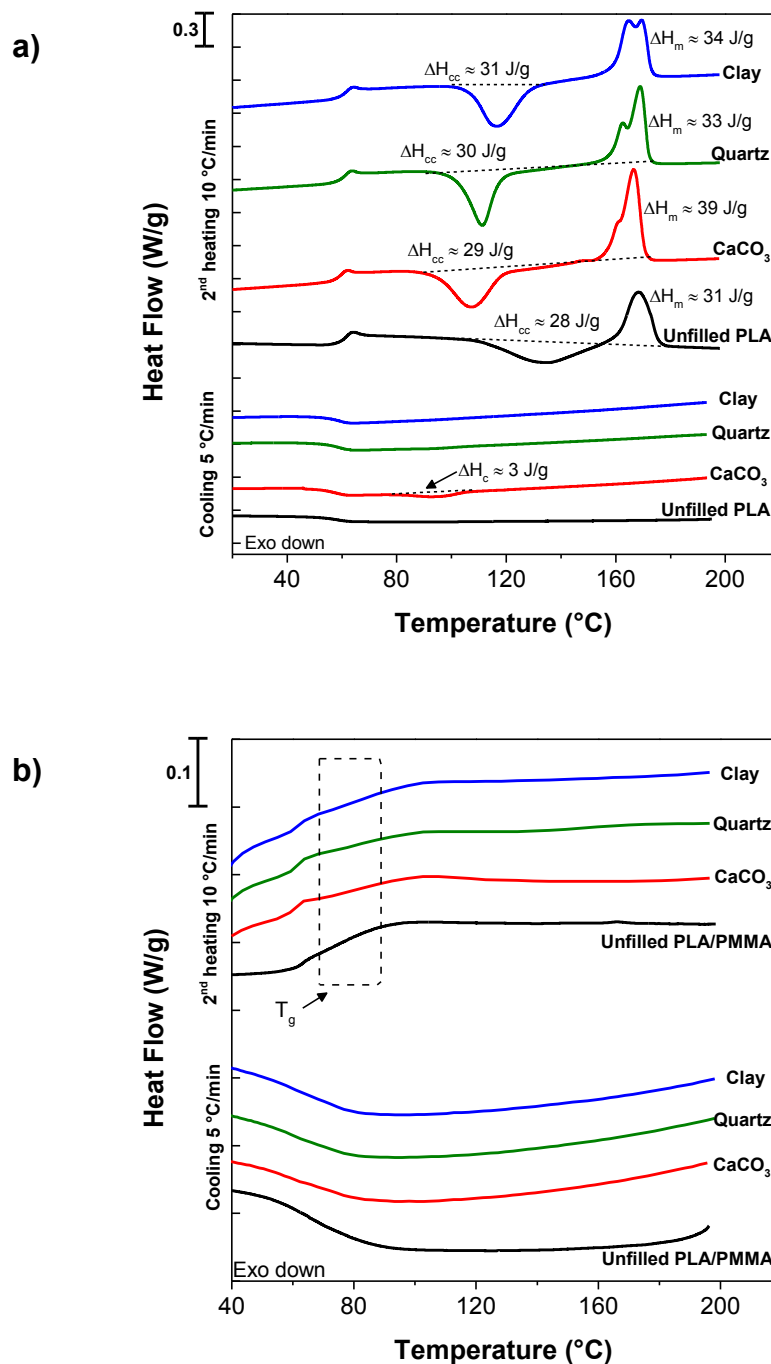


Figure 5-5 DSC thermograms during cooling and second heating scan for a) PLA and b) PLA/PMMA (50/50) blend at 5 vol. % of mineral fillers.

Thermal stability of filled pure PLA and PLA/PMMA blend was carried out using thermogravimetric analysis (TGA). As evidenced by previous rheological results, calcium carbonate promotes the chain scission of PLA. Figure 5-6 displays the TGA results obtained for unfilled and 15 vol. % filled PLA. The temperatures at which a 10% weight loss was observed ($T_{10\%}$) and the temperature where the maximum rate of weight loss occurred (T_{MR}) are indicated on the figure. For pure PLA, the weight loss increased significantly over 360 °C and was almost complete at 400 °C. At 15 vol. %, clay and quartz blends showed similar trends without a significant effect on PLA thermal stability, but the weight loss stabilized between 25 and 30% corresponding to the minerals concentration on a weight basis. Similar results were reported using 3 wt. % montmorillonite (Pluta, Galeski et al. 2002). In the presence of calcium carbonate, the weight loss started at a lower temperature before stabilizing at the mineral weight concentration. Similar results showing that calcium carbonate reduces PLA's thermal stability have been reported (Kim, Park et al. 2008).

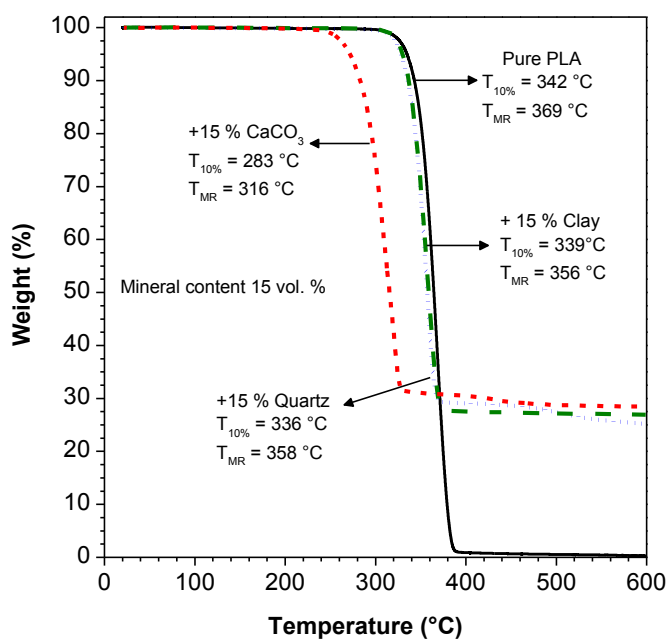


Figure 5-6 TGA thermogram of pure PLA at 15% vol. filler (≈ 28 % wt.) concentration under an argon flow and 10°C/min ramp.

Table 5.1 summarizes the results in terms of $T_{10\%}$ and TMR. Clay played a slight stabilizing effect in PLA/PMMA blends leading to an increase in $T_{10\%}$ of 15 °C when added at 30 vol. %. Quartz did not have any significant effect at the same concentration level. Maximum degradation rate (TMR) also occurred at a slightly higher temperature for the blend containing clay. In all cases, it must be pointed out that when using clay or quartz, the blends did not present any relevant weight loss up to 300 °C, indicative of sufficient stability for processing in a wide range of conditions. The slight stability increase with clay may be related to its shape since platy particles have been reported to better promote the thermal stability of polyesters compared to spherical primary particles of the same chemical nature (Murariu, Ferreira et al. 2008). Nevertheless, many other factors could affect the thermal stability of polymer matrix, such as filler dispersion, functional groups on the surface of particles (Chang, An et al. 2003), previous chemical treatment, or even metal residues impurities (Rothon 1999). In the case of calcium carbonate the $T_{10\%}$ of PLA/PMMA blend dropped dramatically by 36 and 44 °C, respectively when 5 and 30 % volume fraction were added.

Table 5.1 Thermogravimetric analysis of mineral filled PLA/PMMA (50/50) blend.

Filler concentration in PLA/PMMA bend (vol. %)	Temperature for 10 % weight loss, $T_{10\%}$ (°C)	Temperature of the maximum rate of degradation, T_{MR} (°C).
Unfilled blend	325	366
5% Clay	329	360
5% Quartz	319	354
5% Calcium Carbonate	289	310
15% Clay	334	362
15% Quartz	326	358
15% Calcium Carbonate	286	301
30% Clay	340	357
30% Quartz	327	350
30% Calcium Carbonate	281	288

5.5.3. Dynamic and mechanical properties

Dynamic mechanical analysis is a useful method to evaluate the interaction of mineral particles with polymer chains. Figure 5-7 displays the tangent delta ($\tan \delta$) for each filled PLA/PMMA blend as a function of temperature. A single $\tan \delta$ peak was observed for all materials. The single peak is associated to the single glass transitions of the polymer blend and was observed at around 90 °C regardless of the type or concentration of the mineral. These results suggest that there is no chemical interaction between the mineral particles and the polymer and that polymer chain mobility is not significantly reduced by the presence of the minerals. For clay and quartz blends, the magnitude of the $\tan \delta$ peak was decreased in the presence of the minerals. This could be explained by the reduction in polymer chain mobility in the vicinity of the mineral particle surface (Tsagaropoulos and Eisenberg 1995). In the case of calcium carbonate, the behavior is opposite, increasing the magnitude of $\tan \delta$ peak in the presence of this mineral. Conversely, this can be explained by the increase in chain mobility due to PLA chain scission. In fact, a shoulder is observed at 5 vol. % and at 30 vol. %, a second peak associated to PMMA T_g at around 128 °C suggests phase separation in the blend.

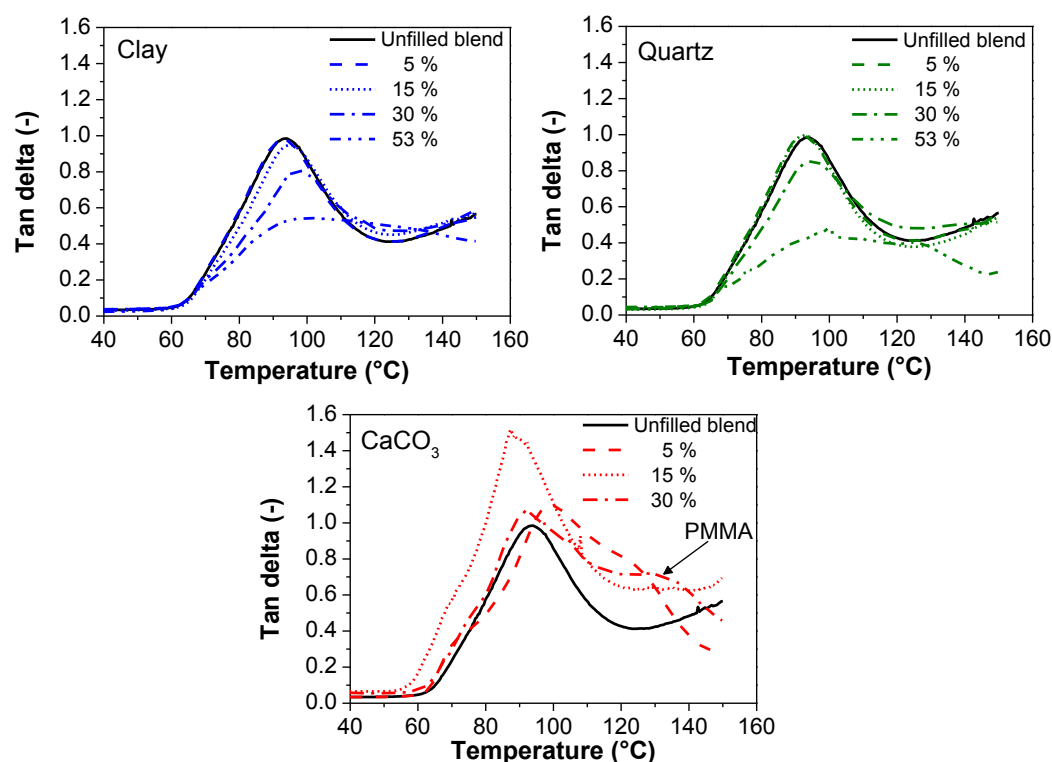


Figure 5-7 $\tan \delta$ profiles for mineral filled PLA/PMMA (50/50) blend as a function of temperature.

Even if the glass transition temperature of PLA/PMMA blends remained constant, filler addition increased the elastic modulus. Figure 5-8 shows the storage modulus evolution for each filled PLA/PMMA blends as a function of temperature. In the glassy plateau, at low temperatures, the addition of clay and quartz increased systematically the storage modulus. The modulus increased by factors of 4 and 2.5 when clay and quartz were added at 53 vol. %, respectively. In the case of calcium carbonate, the storage modulus at low temperatures was slightly higher than that of the unfilled blend when 5 and 15 vol. % were added. However, as temperature increased, the modulus exhibited a premature drop compared with the unfilled blend. At 30 vol. %, the storage modulus was below that of the unfilled blend over the full temperature range.

It is possible to use the dynamical mechanical analysis as an indirect method by reporting the temperature at which the modulus drops below a certain arbitrary value. In this work, a value of 1000 MPa (1 GPa) was used and the temperature resistance values will be referred to as $T_{1\text{GPa}}$. The measured temperature resistance, $T_{1\text{GPa}}$, of the PLA/PMMA blend was 66 °C. It shifted progressively to higher temperatures with mineral addition to reach 74 °C with 15 % of clay and up to 78 and 85 °C for the blends containing 30 and 53 vol. % clay, respectively. Similar results were obtained in the case of quartz. In the case of calcium carbonate blends, $T_{1\text{GPa}}$ decreased down to 61 °C at 30 vol. % due to the PLA chain scission.

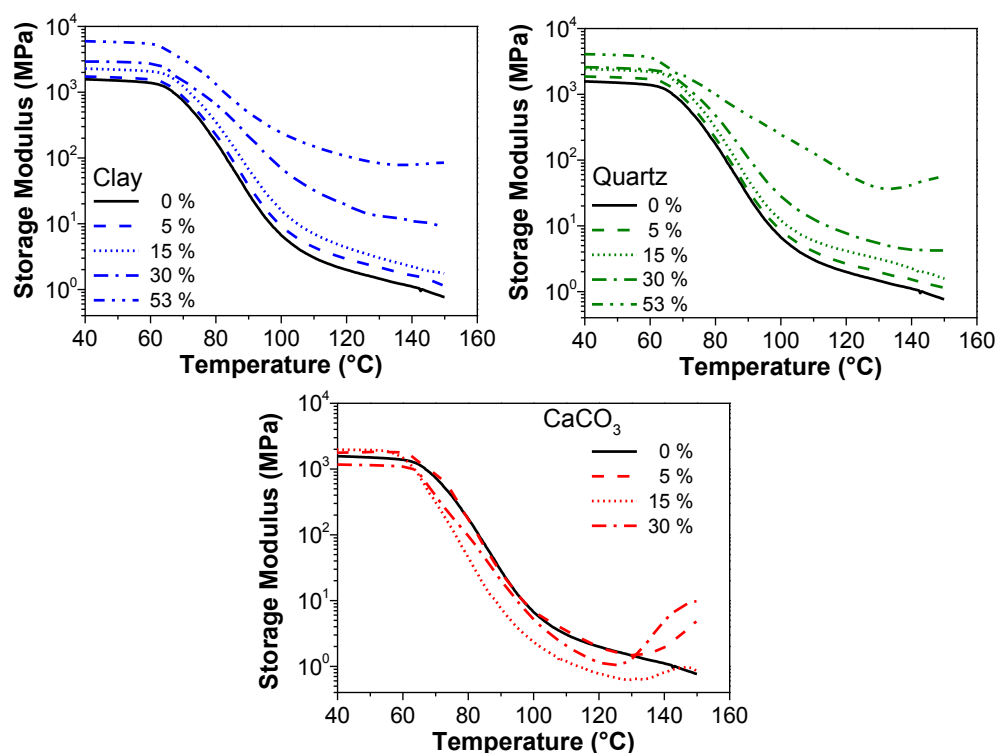
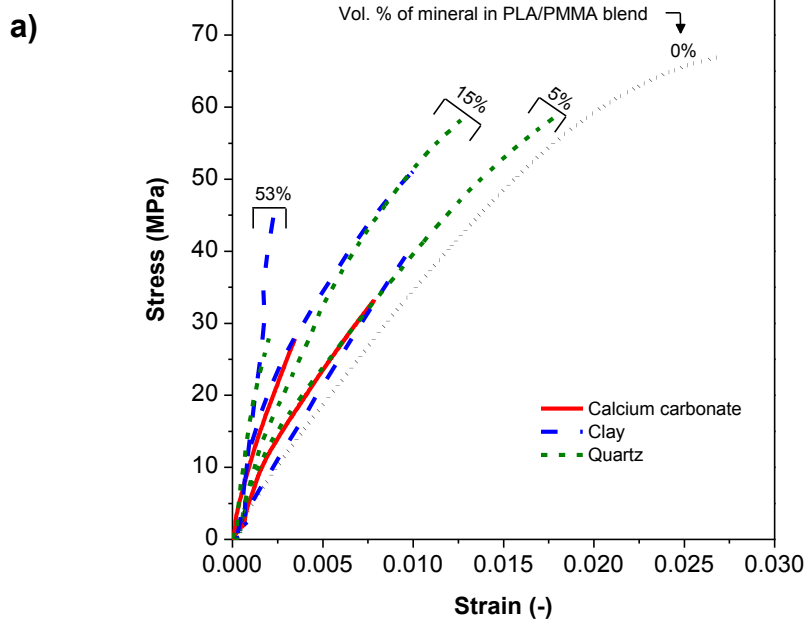


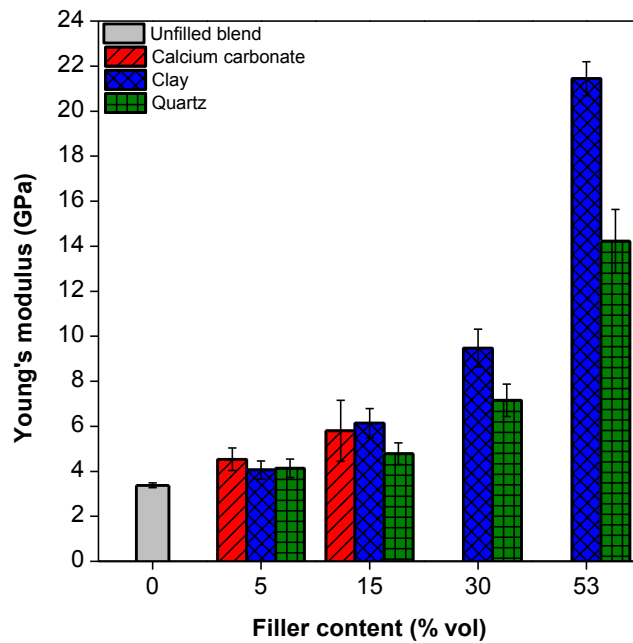
Figure 5-8 The storage modulus of mineral filled PLA/PMMA (50/50) as a function of temperature.

The mechanical properties of unfilled PLA/PMMA blends at room temperature were examined through tensile testing. Figure 5-9 presents the stress-strain curves and summarizes the tensile properties. As shown in the stress-strain curves, PLA/PMMA blends exhibited brittle failure with little sign of yielding. This was expected since the two polymeric components are brittle materials. Young's modulus of the unfilled blend was 3.3 GPa while its tensile strength and elongation at break were around 66 MPa and 2.5%, respectively. When minerals were added, a clear increase in the initial slope associated to the elastic modulus was observed. At 5 vol. %, the modulus was increased by about 25% regardless of the mineral type. At higher concentration however, clay developed a clear advantage over quartz due to its platy nature that lead to higher reinforcement. The tensile strength and elongation at break depended on the mineral type even at low concentration. In the case of quartz and clay at 5 - 15 vol%, the tensile strength was respectively reduced by around 20 and 30% and the elongation at break was around 50% lower compared to the unfilled blend. Quartz lead to the highest tensile strength at 30 vol. % but the

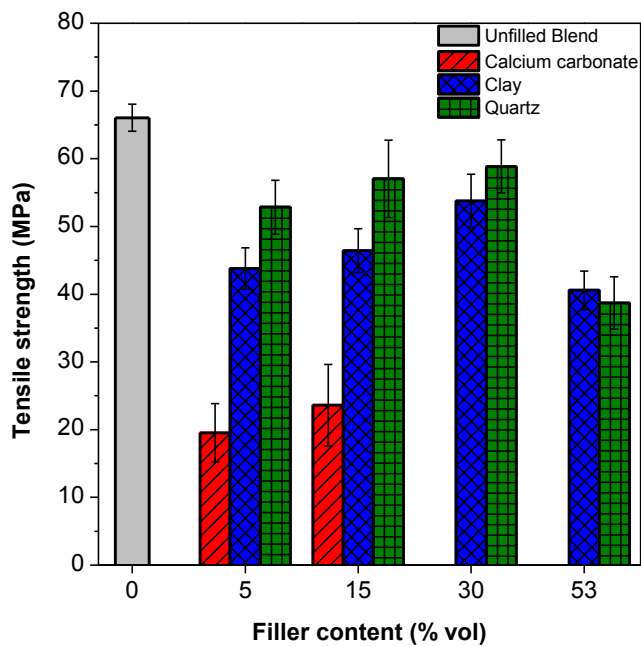
differences between quartz and clays were reduced at 53 vol. % due to brittleness of the materials at this high loading. Unless compatibilization strategies are used, mineral-polymer interface can provide weak points and defects that promote craze initiation, thus reducing the tensile resistance and the ductility of a material. In this regard, the higher aspect ratio of clay that contributed to its higher modulus may also have provided more interfacial area that was detrimental in terms of tensile strength. In the case of calcium carbonate, the tensile strength and elongation at break were drastically reduced compared to quartz and clay blends. Due to extreme brittleness, the tensile property measurements at 30 and 55% were not reproducible and were not reported in the figure.



b)



c)



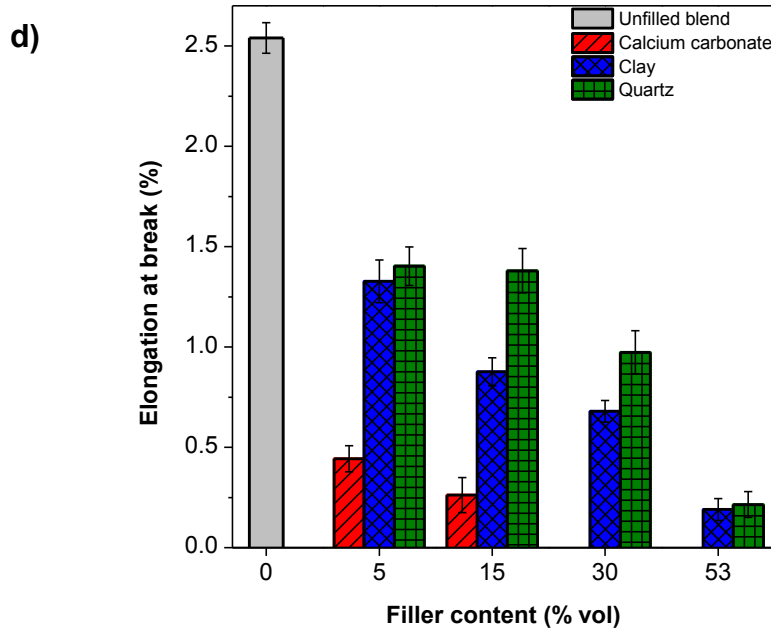


Figure 5-9 Tensile properties of mineral filled PLA/PMMA (50/50) blend a) Stress-strain curves, b) Young's modulus, c) tensile strength, and d) elongation at break.

In order to analyze the influence of particle geometry on the elastic modulus, classic equations from Einstein and Guth can be used. The Einstein and Guth equation can respectively be written as:

$$E_c = E_m(1 + 2.5\varphi) \quad 5.4$$

$$E_c = E_m(1 + 0.67f\varphi + 1.62f^2\varphi^2) \quad 5.5$$

where E_c and E_m are respectively the elastic moduli of the composite and of the polymer matrix, and φ is the volume concentration of filler particles. The use of Einstein equation was one of the earliest approaches in considering the effect of spherical particles in a Newtonian fluid at low concentration. Afterwards, several authors (Jeffery 1922, Simha 1940, Huggins 1942) have considered other particle geometries or higher concentrations. However, these models do not take into account the particles interaction and thus, the network structure formed at a high volume fraction of filler. To overcome that issue, Guth introduces the parameter f which can be considered as an anisometry factor relating the ratio of length to thickness of the solid particle

(Guth 1945). The parameter f can then be used to explain not only the effect of non-spherical particles but also to evidence the formation of aggregates in chain-like structures.

Figure 5-10 displays the measured Young's modulus along with predictions from theoretical Einstein and Guth equations. The plot is presented as a normalized value of elastic modulus (E_c/E_m). For low filler concentration, Einstein's equation describes well the Young's modulus enhancement. In the case of quartz, Einstein's model fits well up to 15 vol. % suggesting that at this level, quartz particles are still well dispersed in the polymer matrix and that hydrodynamic interactions between particles are weak. A good fit was obtained for each mineral using the Guth equation with different anisometry factor f . Values of 2.28, 3.04 and 3.35 respectively for quartz, clay, and calcium carbonate were obtained. The fact that f are much higher than 1 suggest that some agglomerates were formed leading to apparent anisotropy. In the case of clay, the higher shape factor was expected from its plate-like morphology. The high anisotropy factor for calcium carbonate is more surprising since the particles do not have a high aspect ratio. It may indicate that the matrix viscosity reduction allowed calcium carbonate particles to form agglomerates at a lower concentration.

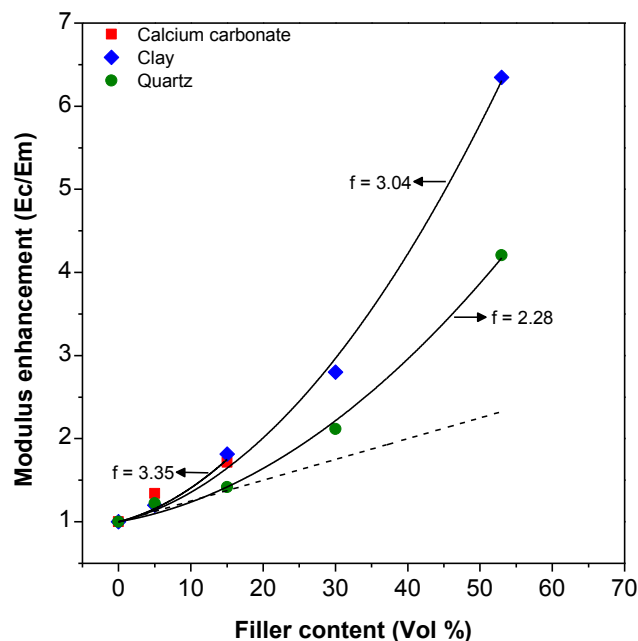


Figure 5-10. Young's modulus enhancement of PLA/PMMA (50/50) blend as a function of filler content and nature. Guth model (solid lines) and Einstein equation (dash line).

5.6. Conclusions

The effect of clay, quartz and calcium carbonate addition on the rheological, thermal and mechanical properties of the PLA/PMMA blends was investigated. In the melt state, the elastic modulus and complex viscosity increases progressively with clay and quartz concentration up to a point where network structure occurs, leading to the appearance of a yield stress. The Krieger-Dougherty equation can be used to describe the effect of clay and quartz on the viscosity using maximum packing fraction of 0.56 and 0.78, respectively. By contrast, the addition of calcium carbonate leads to severe viscosity reduction, up to a 60% from its initial value, due to PLA chain scission. Calcium carbonate also promotes thermal degradation observed in TGA, leading to premature weight loss.

The three minerals do not have any nucleating effect on the PLA present in the blend and the higher viscosity of PMMA significantly reduces PLA's ability to phase separate by a crystallization process. The PLA and PMMA forms a single phase blend, as evidenced by DSC and DMA analysis. The addition of the clay and quartz minerals does not affect the phase

behavior of the polymer blend. However, in presence of calcium carbonate, the significant PLA chain scission can lead to observable phase separation in dynamic mechanical analysis.

In terms of solid-state material properties, the addition of minerals can have several benefits. First, the temperature resistance can be increased by up to 85 °C by the addition of clay and quartz. The thermal decomposition temperature is also increased up to 340 °C in presence of clay and to a lesser extent with quartz. High levels of quartz and clay can be used to increase the tensile modulus with clay being more effective in that regard. The increase in modulus comes at the expense of a limited tensile strength decrease. The Young's modulus increase as a function of mineral concentration can be well described by Guth equation. Overall, the addition of clay and quartz to the PLA/PMMA blend is an interesting route to improve the thermomechanical properties of the blend and to increase the performance to cost ratio of the material.

5.7. Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial contribution of the Fond de recherche nature et technologie (FRQNT) of the province of Québec, Canada.

CHAPITRE 6. CONCLUSIONS

RECOMMANDATIONS

ET

6.1. Conclusions

Dans cette thèse, la relation entre la structure de phase et les propriétés rhéologiques et thermomécaniques du mélange PLA/PMMA ainsi que l'effet des particules minérales d'argile, de quartz et de carbonate de calcium dans le mélange ont été étudiés. Dans la première partie du projet, trois grades de PLA avec des capacités à cristalliser différentes ont été mélangés avec deux types de PMMA de masses molaires différentes, en utilisant une technique de mélange à l'état fondu. Une première conclusion importante est que des mélanges PLA/PMMA peuvent effectivement être transformés en un matériau homogène, i.e. à une seule phase, par un processus de mélange à l'état fondu, mais que néanmoins, une période de mélange suffisamment longue est nécessaire pour homogénéiser les composants. Il est donc possible, selon le temps de mélange, d'observer une ou deux phases selon l'avancement du processus de mélange. Ceci explique les résultats contradictoires des études rapportées dans la littérature qui utilisaient différents protocoles de mélange. En parallèle, ce travail a permis de conclure que l'analyse rhéologique et en particulier les courbes de Cole-Cole permette de vérifier la miscibilité à l'état fondu des mélanges. De plus, les données calorimétriques nous poussent à la conclusion qu'un chauffage lent suivi d'un refroidissement lent serait suffisant pour transformer un système en apparence à deux phases ($2 T_g$ séparées), en un matériau homogène avec une seule T_g . Cependant, les larges transitions vitreuses détectées montrent que le mélange peut avoir à l'échelle moléculaire une large distribution de composition, ce qui pourrait être interprété comme un signe de séparation imminente.

En termes de module et de résistance à la traction, une conclusion importante du travail est que les propriétés d'un mélange PLA/PMMA sont toujours égales ou légèrement supérieures à celles prédites par une loi d'additivité linéaire. Cette conclusion est importante car elle supporte la miscibilité du PLA et du PMMA, ou leur compatibilité dans le cas où une certaine séparation de phase est présente. Du côté thermique, une conclusion supplémentaire est que la résistance à la température du PLA peut être améliorée par l'ajout de PMMA grâce à une augmentation de la température de transition vitreuse du matériau. Cet effet a été confirmé par une analyse

mécanique dynamique qui a indiqué des gains potentiels de 15 °C en résistance à la température pour une teneur en PMMA de 50%. Le corollaire de cette conclusion est que la cristallisation de la phase de PLA est cependant sévèrement inhibée par la présence du PMMA. Même si le PLA garde toujours la capacité théorique de se cristalliser, l'augmentation de la T_g en présence du PMMA et la réduction de mobilité macromoléculaire rend ce processus tellement lent que, pratiquement, le mélange PLA/PMMA peut être considéré comme un mélange amorphe stable. Ceci empêche l'utilisation de la cristallisation comme moyen supplémentaire pour améliorer la résistance thermique du matériau, mais permet la rétention de la transparence, attribut souhaité dans de nombreux cas.

Du point de vue de la mise en forme, une conclusion d'intérêt est que l'ajout du PLA augmente significativement la facilité à transformer le PMMA. En effet, grâce à la grande disparité de viscosité entre les PLA et les PMMA de grade industriel, l'addition de PLA au PMMA réduit considérablement la viscosité du mélange et facilite ainsi sa mise en forme dans le processus de moulage par injection. Ceci permet par exemple le remplissage de pièces plus fines ou une meilleure reproduction des détails du moule. Il est important de souligner que cette amélioration à la mise en forme ne coûte rien en terme mécanique, car comme indiqué ci-dessus, les propriétés mécaniques des mélanges obéissent à une simple règle additive.

Dans la deuxième partie du projet, l'objectif était d'évaluer l'effet de l'addition d'argile, de quartz et de carbonate de calcium sur les propriétés rhéologiques, thermiques et mécaniques des mélanges PLA/PMMA. Une première conclusion de ce travail est qu'à l'état fondu, le module d'élasticité et la viscosité complexe augmentent progressivement avec la concentration (d'argile et de quartz) jusqu'à un point où se produit la formation d'un réseau solide et l'apparition d'une contrainte seuil. L'équation de Krieger-Dougherty est bien adaptée pour décrire l'effet de l'argile et du quartz sur la viscosité en utilisant une fraction d'empilement maximal de 0,56 et 0,78, respectivement. Par contre, pour l'addition de carbonate de calcium, une conclusion très différente doit être tirée. En effet, les résultats démontrent clairement que la présence de carbonate de calcium conduit à une sévère réduction de la viscosité, jusqu'à 60% de sa valeur initiale, en raison de la scission des chaînes du PLA, effet qui a été constaté par analyse thermogravimétrique où le carbonate de calcium favorise clairement la dégradation thermique et conduit à une perte de poids prématurée. Nous pouvons donc conclure que, contrairement au

cas de l'argile et du quartz, l'ajout du carbonate de calcium est hautement dommageable pour les propriétés usuelles du PLA.

En ce qui concerne la cristallisation du PLA, nous pouvons conclure que les trois minéraux n'ont aucun effet de nucléation sur le PLA dans le mélange. En effet, la cristallisation du PLA demeure inhibée par la présence de PMMA en présence des minéraux. Ces résultats ont été supportés par les analyses dynamiques mécaniques et de calorimétrie, où les mélanges ont toujours présenté une phase stable en présence d'argile et de quartz pour toute la gamme de concentration. En présence d'une teneur élevée de carbonate de calcium, la scission des chaînes du PLA pouvait par contre conduire à une séparation de phase.

Finalement, en termes de propriétés à l'état solide, nous pouvons conclure que l'ajout de minéraux apporte plusieurs avantages. Premièrement, la résistance à la température peut être augmentée jusqu'à 85 °C par l'ajout d'argile et de quartz. De plus, la température de décomposition thermique augmente également jusqu'à 340 °C en présence d'argile et dans une moindre mesure en présence de quartz. La présence de quartz et d'argile permet aussi d'augmenter significativement le module de Young dans le mélange PLA/PMMA. L'augmentation du module de Young en fonction de la concentration en minéraux peut être bien décrite par l'équation de Guth. Globalement, l'addition de quartz et plus particulièrement d'argile au mélange PLA/PMMA est une voie intéressante pour améliorer les propriétés thermomécaniques du mélange et augmenter le rapport performance/coût du matériau.

6.2. Recommandations

Les aspects suivants sont recommandés pour de futures études :

- La ténacité du mélange PLA/PMMA est réduite, en particulier lorsqu'une forte teneur de renforts minéraux est utilisée. Pour améliorer la ténacité et réduire la fragilité du mélange, l'utilisation d'un modificateur d'impact est une voie intéressante à explorer. Les modificateurs d'impact sont généralement des particules caoutchouteuses d'une taille moyenne entre 0.1-1 μm qui se dispersent dans la matrice polymère pour absorber et dissiper l'énergie lors d'un impact, sans affecter la stabilité thermique du matériau. Cependant, en tant que phase dispersée, plusieurs aspects doivent être considérés au

moment d'ajouter ces particules : la teneur, le type et la taille des particules, leur affinité avec la matrice polymère, les interactions à l'interface, les conditions du malaxage et la morphologie résultante entre la phase caoutchouteuse dispersée et la phase continue de PLA/PMMA. À ce sujet, la relation entre la morphologie résultante d'une phase élastomère dispersée et les propriétés mécaniques d'un mélange miscible de PLA/PMMA pourrait être considérées comme objet d'étude.

- La plastification est une autre approche utilisée pour améliorer la flexibilité et la ductilité des polymères vitreux. Cependant, le processus de plastification n'est pas un aspect trivial; on doit tenir compte des différents aspects comme la volatilité, l'interaction avec le polymère et la migration du plastifiant au cours du vieillissement. Dans le cas particulier des mélanges PLA/PMMA, il serait intéressant d'évaluer comment l'effet de la mobilité des chaînes pourrait affecter la cristallisation du PLA à l'intérieur du mélange et en conséquence, la stabilité de phase vers une potentielle séparation. De plus, en combinant l'effet du plastifiant avec des charges minérales à teneurs élevées, les mélanges PLA/PMMA pourraient former des systèmes intéressants pour potentiellement remplacer les matériaux halogénés comme le PVC plastifié dans des applications de revêtement de sol.
- Un avantage additionnel de la miscibilité entre le PLA et le PMMA est l'amélioration des propriétés de surface du PLA. Le PLA seul est un polymère hydrophobe et chimiquement inerte en raison d'un manque de groupes fonctionnels latéraux. Cependant, grâce à ses groupes esters latéraux, la présence de PMMA rend moins hydrophobe le mélange et favorise la fonctionnalisation de la surface. Cet avantage pourrait permettre d'étudier l'obtention de différents mélanges PLA/PMMA fonctionnalisés, en utilisant des méthodes permanentes et non permanentes comme le dépôt chimique en phase vapeur ou la modification par plasma. Différentes applications dans le domaine biomédical ou l'impression spécialisée (comme le secteur des emballages) pourraient bénéficier de ces améliorations.

CHAPITRE 7. RÉFÉRENCES

- A., S. and T. N.L. (2014). "Talc as a nucleating agent and reinforcing filler in poly(lactic acid) composites." Polymer Engineering & Science **54**(1): 64-70.
- Al-Itry, R., K. Lamnawar and A. Maazouz (2015). "Biopolymer Blends Based on Poly (lactic acid): Shear and Elongation Rheology/Structure/Blowing Process Relationships." Polymers **7**(5): 939.
- Ali, U., K. J. B. A. Karim and N. A. Buang (2015). "A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA)." Polymer Reviews **55**(4): 678-705.
- Amani, B., S. Cédric, N. C. Delphine, O. Jérémy, L. Franck, D. Philippe and R. Jean- Marie (2016). "Design of highly tough poly(l- lactide)- based ternary blends for automotive applications." Journal of Applied Polymer Science **133**(19).
- Anakabe, J., A. M. Zaldua Huici, A. Eceiza and A. Arbelaiz (2015). "Melt blending of polylactide and poly (methyl methacrylate): Thermal and mechanical properties and phase morphology characterization." Journal of Applied Polymer Science **132**(42).
- Anderson, K. S. and M. A. Hillmyer (2004). "The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide/polyethylene blends." Polymer **45**(26): 8809-8823.
- Aouachria, K. and N. Belhaneche-Bensemra (2006). "Miscibility of PVC/PMMA blends by vicat softening temperature, viscometry, DSC and FTIR analysis." Polymer Testing **25**(8): 1101-1108.
- Arias, A., M.-C. Heuzey and M. A. Huneault (2013). "Thermomechanical and crystallization behavior of polylactide-based flax fiber biocomposites." Cellulose **20**(1): 439-452.
- Arrighi, V., J. M. Cowie, S. Fuhrmann and A. Youssef (2010). "Miscibility criterion in polymer blends and its determination." Encyclopedia of polymer blends: 153-198.
- Athanasiou, K., D. Korvick and J. Robert Schenck (1997). "Biodegradable Implants for the Treatment of Osteochondral Defects in a Goat Model." Tissue Engineering **3**(4): 363-373.
- Auras, R., B. Harte and S. Selke (2004). "An Overview of Polylactides as Packaging Materials." Macromolecular Bioscience **4**(9): 835-864.
- Babu, R. P., K. O'Connor and R. Seeram (2013). "Current progress on bio-based polymers and their future trends." Progress in Biomaterials **2**(1): 8.
- Baker, G. L., E. B. Vogel and M. R. Smith (2008). "Glass Transitions in Polylactides." Polymer Reviews **48**(1): 64-84.

- Barnes, H. A. (2003). "A review of the rheology of filled viscoelastic systems." Rheology reviews: 1-36.
- Bhadane, P. A., M. F. Champagne, M. A. Huneault, F. Tofan and B. D. Favis (2006). "Continuity development in polymer blends of very low interfacial tension." Polymer **47**(8): 2760-2771.
- Bourry, D. and B. Favis (1998). "Cocontinuity and phase inversion in HDPE/PS blends: influence of interfacial modification and elasticity." Journal of polymer science part B: polymer physics **36**(11): 1889-1899.
- Brydson, J. A. (1999). Plastics materials, Elsevier.
- Canetti, M., A. Cacciamani and F. Bertini (2014). "Miscible blends of polylactide and poly(methyl methacrylate): Morphology, structure, and thermal behavior." Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **52**(17): 1168-1177.
- Cassagnau, P. (2013). "Linear viscoelasticity and dynamics of suspensions and molten polymers filled with nanoparticles of different aspect ratios." Polymer **54**(18): 4762-4775.
- Cella, G. P. G. D. (2010). Mechanical Properties. Poly(Lactic Acid). D. N. R. F. Grossman, R. Auras, L. Lim, S. E. Selke and H. Tsuji, John Wiley & Sons, Inc.
- Chang, J.-H., Y. U. An, D. Cho and E. P. Giannelis (2003). "Poly (lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II)." Polymer **44**(13): 3715-3720.
- Chen, G., W. Weng, D. Wu and C. Wu (2003). "PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties." European Polymer Journal **39**(12): 2329-2335.
- Chopra, D., M. Kontopoulou, D. Vlassopoulos and G. S. Hatzikiriakos (2002). "Effect of maleic anhydride content on the rheology and phase behavior of poly(styrene-co-maleic anhydride)/poly(methyl methacrylate) blends." Rheologica Acta **41**(1): 10-24.
- Choudhary, P., S. Mohanty, S. K. Nayak and L. Unnikrishnan (2011). "Poly(L-lactide)/polypropylene blends: Evaluation of mechanical, thermal, and morphological characteristics." Journal of Applied Polymer Science **121**(6): 3223-3237.
- Chunjuan, G., G. Jianping, Y. Xiudong, H. Shujuan, L. Xiulan, Z. Yang and Z. Wenhai (2005). "Fabrication of calcium sulfate/PLLA composite for bone repair." Journal of Biomedical Materials Research Part A **73A**(2): 244-253.
- Coleman, M. M. and P. C. Painter (1997). Fundamentals of polymer science: An introductory text.
- Cousins, D. S., C. Lowe, D. Swan, R. Barsotti, M. Zhang, K. Gleich, D. Berry, D. Snowberg and J. R. Dorgan (2017). "Miscible blends of biobased poly(lactide) with poly(methyl

methacrylate): Effects of chopped glass fiber incorporation." Journal of Applied Polymer Science **134**(22).

Cowie, J. (1989). "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering—Supplement Volume." John Wiley & Sons, New York.

Cutright, D. E. and E. E. Hunsuck "Tissue reaction to the biodegradable polylactic acid suture." Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology and Oral Radiology **31**(1): 134-139.

D., F. B. and C. J. P. (1987). "The effect of viscosity ratio on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends during processing." Polymer Engineering & Science **27**(21): 1591-1600.

Dhar, P., D. Tarafder, A. Kumar and V. Katiyar (2015). "Effect of cellulose nanocrystal polymorphs on mechanical, barrier and thermal properties of poly(lactic acid) based bionanocomposites." RSC Advances **5**(74): 60426-60440.

Di Lorenzo, M. L. (2003). "Spherulite growth rates in binary polymer blends." Progress in Polymer Science **28**(4): 663-689.

Eguiburu, J. L., J. J. Iruin, M. J. Fernandez-Berridi and J. San Román (1998). "Blends of amorphous and crystalline polylactides with poly(methyl methacrylate) and poly(methyl acrylate): a miscibility study." Polymer **39**(26): 6891-6897.

Elmendorp, J. and A. Van der Vegt (1986). "A study on polymer blending microrheology: Part IV. The influence of coalescence on blend morphology origination." Polymer Engineering & Science **26**(19): 1332-1338.

Favis, B. (2000). "Factors influencing the morphology of immiscible polymer blends in melt processing." Polymer blends **1**: 501-537.

Favis, B. and J. Chalifoux (1988). "Influence of composition on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends." Polymer **29**(10): 1761-1767.

Favis, B. D. (1990). "The effect of processing parameters on the morphology of an immiscible binary blend." Journal of applied polymer science **39**(2): 285-300.

Favis, B. D. and D. Therrien (1991). "Factors influencing structure formation and phase size in an immiscible polymer blend of polycarbonate and polypropylene prepared by twin-screw extrusion." Polymer **32**(8): 1474-1481.

Favis, B. D. and J. Willis (1990). "Phase size/composition dependence in immiscible blends: Experimental and theoretical considerations." Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **28**(12): 2259-2269.

Fengmei, Y., L. Tao, Z. Xiuli, Y. Xuejiang, L. Ai and W. Jianhua (2012). "Effects of talc on the mechanical and thermal properties of polylactide." Journal of Applied Polymer Science **125**(S2): E99-E109.

Fischer, E. W., H. J. Sterzel and G. Wegner (1973). "Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions." Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere **251**(11): 980-990.

Flory, P. J. (1953). Principles of polymer chemistry, Cornell University Press.

Gajria, A. M., V. Davé, R. A. Gross and S. P. McCarthy (1996). "Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl acetate)." Polymer **37**(3): 437-444.

Garlotta, D. (2001). "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)." Journal of Polymers and the Environment **9**(2): 63-84.

Gonzalez-Garzon, M., S. Shahbikian and M. A. Huneault (2018). "Properties and phase structure of melt-processed PLA/PMMA blends." Journal of Polymer Research **25**(2): 58.

Gonzalez-Nunez, R., M. Arellano, F. Moscoso, V. Gonzalez-Romero and B. Favis (2001). "Determination of a limiting dispersed phase concentration for coalescence in PA6/HDPE blends under extensional flow." Polymer **42**(12): 5485-5489.

Gordon, M. and J. S. Taylor (1952). "Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers." Journal of Applied Chemistry **2**(9): 493-500.

Grace, H. P. (1982). "Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems." Chemical Engineering Communications **14**(3-6): 225-277.

Gu, S. Y., C. Y. Zou, K. Zhou and J. Ren (2009). "Structure- rheology responses of polylactide/calcium carbonate composites." Journal of applied polymer science **114**(3): 1648-1655.

Gültekin, N., F. Tihminlioğlu, R. Çiftçioğlu, M. Çiftçioğlu and Ş. Harsa (2004). "Preparation and Characterization of PolyLactide-Hydroxyapatite Biocomposites." Key Engineering Materials **264-268**: 1953-1956.

Guo, X., J. Zhang and J. Huang (2015). "Poly (lactic acid)/polyoxymethylene blends: Morphology, crystallization, rheology, and thermal mechanical properties." Polymer **69**: 103-109.

Gupta, B., N. Revagade and J. Hilborn (2007). "Poly(lactic acid) fiber: An overview." Progress in Polymer Science **32**(4): 455-482.

Guth, E. (1945). "Theory of filler reinforcement." Journal of applied physics **16**(1): 20-25.

Hao, X., J. Kaschta, Y. Pan, X. Liu and D. W. Schubert (2016). "Intermolecular cooperativity and entanglement network in a miscible PLA/PMMA blend in the presence of nanosilica." Polymer **82**: 57-65.

Harada, M., K. Iida, K. Okamoto, H. Hayashi and K. Hirano (2008). "Reactive compatibilization of biodegradable poly (lactic acid)/poly (ϵ - caprolactone) blends with reactive processing agents." Polymer Engineering & Science **48**(7): 1359-1368.

Harada, M., K. Iida, K. Okamoto, H. Hayashi and K. Hirano (2008). "Reactive compatibilization of biodegradable poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends with reactive processing agents." Polymer Engineering & Science **48**(7): 1359-1368.

Harris, A. M. and E. C. Lee (2008). "Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity." Journal of Applied Polymer Science **107**(4): 2246-2255.

Hashima, K., S. Nishitsuji and T. Inoue (2010). "Structure-properties of super-tough PLA alloy with excellent heat resistance." Polymer **51**(17): 3934-3939.

Hedegaard, A. T., L. Gu and C. W. Macosko (2015). "Effect of extensional viscosity on cocontinuity of immiscible polymer blends." Journal of Rheology **59**(6): 1397-1417.

Hendriks, J. G. E., J. R. van Horn, H. C. van der Mei and H. J. Busscher (2004). "Backgrounds of antibiotic-loaded bone cement and prosthesis-related infection." Biomaterials **25**(3): 545-556.

Hideto, T. (2005). "Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications." Macromolecular Bioscience **5**(7): 569-597.

Hiljanen- Vainio, M., P. Varpomaa, J. Seppälä and P. Törmälä (1996). "Modification of poly (L- lactides) by blending: mechanical and hydrolytic behavior." Macromolecular Chemistry and Physics **197**(4): 1503-1523.

Hobbs, S. and V. Watkins (2000). "Morphology characterization by microscopy techniques." Polymer blends **1**: 239-290.

Homklin, R. and N. Hongsriphan (2013). "Mechanical and Thermal Properties of PLA/PBS Co-continuous Blends Adding Nucleating Agent." Energy Procedia **34**: 871-879.

Huang, S., L. Bai, M. Trifkovic, X. Cheng and C. W. Macosko (2016). "Controlling the morphology of immiscible cocontinuous polymer blends via silica nanoparticles jammed at the interface." Macromolecules **49**(10): 3911-3918.

Huang, X. (2009). "Fabrication and properties of carbon fibers." Materials **2**(4): 2369-2403.

Huda, M. S., L. T. Drzal, A. K. Mohanty and M. Misra (2006). "Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly (lactic acid)(PLA) composites: a comparative study." Composites Science and Technology **66**(11): 1813-1824.

Huggins, M. L. (1942). "Thermodynamic Properties of Solutions of Long- chain Compounds." Annals of the New York Academy of Sciences **43**(1): 1-32.

Huneault, M. A. and H. Li (2007). "Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends." Polymer **48**(1): 270-280.

- Hwu, J. M., G. J. Jiang, Z. M. Gao, W. Xie and W. P. Pan (2002). "The characterization of organic modified clay and clay- filled PMMA nanocomposite." Journal of Applied Polymer Science **83**(8): 1702-1710.
- Iannace, S., L. Ambrosio, S. Huang and L. Nicolais (1994). "Poly (3- hydroxybutyrate)- co- (3- hydroxyvalerate)/poly- L- lactide blends: Thermal and mechanical properties." Journal of Applied Polymer Science **54**(10): 1525-1535.
- Ikada, Y., K. Jamshidi, H. Tsuji and S. H. Hyon (1987). "Stereocomplex formation between enantiomeric poly (lactides)." Macromolecules **20**(4): 904-906.
- Jalali, A., M. A. Huneault and S. Elkoun (2016). "Effect of thermal history on nucleation and crystallization of poly(lactic acid)." Journal of Materials Science **51**(16): 7768-7779.
- Jaszkiewicz, A., A. K. Bledzki and P. Franciszczak (2013). "Improving the mechanical performance of PLA composites with natural, man-made cellulose and glass fibers- a comparison to PP counterparts." Polimery **58**(6): 435-442.
- Jeffery, G. B. (1922). "The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid." Proceedings of the royal society of London A: Mathematical, physical and engineering sciences **102**(715): 161-179.
- John, R. P., K. M. Nampoothiri and A. Pandey (2006). "Solid-state fermentation for l-lactic acid production from agro wastes using *Lactobacillus delbrueckii*." Process Biochemistry **41**(4): 759-763.
- Kakuta, M., M. Hirata and Y. Kimura (2009). "Stereoblock Polylactides as High-Performance Bio-Based Polymers." Polymer Reviews **49**(2): 107-140.
- Kenny, S. M. and M. Buggy (2003). "Bone cements and fillers: A review." Journal of Materials Science: Materials in Medicine **14**(11): 923-938.
- Kim, H. S., B. H. Park, J. H. Choi and J. S. Yoon (2008). "Mechanical properties and thermal stability of poly (L- lactide)/calcium carbonate composites." Journal of applied polymer science **109**(5): 3087-3092.
- La Mantia, F. P., L. Botta, M. Morreale and R. Scaffaro (2012). "Effect of small amounts of poly(lactic acid) on the recycling of poly(ethylene terephthalate) bottles." Polymer Degradation and Stability **97**(1): 21-24.
- Laachachi, A., M. Cochez, M. Ferriol, J. Lopez-Cuesta and E. Leroy (2005). "Influence of TiO₂ and Fe₂O₃ fillers on the thermal properties of poly (methyl methacrylate)(PMMA)." Materials Letters **59**(1): 36-39.
- Le, K.-P., R. Lehman, J. Remmert, K. Vanness, P. M. L. Ward and J. D. Idol (2006). "Multiphase blends from poly (L-lactide) and poly (methyl methacrylate)." Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition **17**(1-2): 121-137.

Lee, S.-R., H.-M. Park, H. Lim, T. Kang, X. Li, W.-J. Cho and C.-S. Ha (2002). "Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites." Polymer **43**(8): 2495-2500.

Li, H. and M. A. Huneault (2007). "Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid)." Polymer **48**(23): 6855-6866.

Li, H. and M. A. Huneault (2011). "Effect of chain extension on the properties of PLA/TPS blends." Journal of Applied Polymer Science **122**(1): 134-141.

Li, J. and B. Favis (2001). "Characterizing co-continuous high density polyethylene/polystyrene blends." Polymer **42**(11): 5047-5053.

Li, S.-H. and E. M. Woo (2008). "Immiscibility–miscibility phase transitions in blends of poly(L-lactide) with poly(methyl methacrylate)." Polymer International **57**(11): 1242-1251.

Li, S. H. and E. M. Woo (2008). "Effects of chain configuration on UCST behavior in blends of poly (L- lactic acid) with tactic poly (methyl methacrylate) s." Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **46**(21): 2355-2369.

Li, T., J. Zhang, D. K. Schneiderman, L. F. Francis and F. S. Bates (2016). "Toughening Glassy Poly(lactide) with Block Copolymer Micelles." ACS Macro Letters **5**(3): 359-364.

Lim, L. T., R. Auras and M. Rubino (2008). "Processing technologies for poly(lactic acid)." Progress in Polymer Science **33**(8): 820-852.

Lin, S. W. and Y. Y. Cheng (2011). "Miscibility and thermal and mechanical properties of melt- mixed poly (lactic acid)/poly (trimethylene terephthalate)/(methyl methacrylate)-butadiene- styrene copolymer blends." Journal of Vinyl and Additive Technology **17**(1): 70-76.

Liu, C., J. Wang and J. He (2002). "Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE." Polymer **43**(13): 3811-3818.

Liu, H. and J. Zhang (2011). "Research progress in toughening modification of poly(lactic acid)." Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **49**(15): 1051-1083.

Lloyd, A. W., R. G. A. Faragher and S. P. Denyer (2001). "Ocular biomaterials and implants." Biomaterials **22**(8): 769-785.

Lodge, T. P. and T. C. B. McLeish (2000). "Self-Concentrations and Effective Glass Transition Temperatures in Polymer Blends." Macromolecules **33**(14): 5278-5284.

Loomis, G. (1990). "Polylactide stereocomplexes." Polym. Prepr.(Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.) **31**: 55.

López-Rodríguez, N., I. Martínez de Arenaza, E. Meaurio and J. R. Sarasua (2014). "Improvement of toughness by stereocomplex crystal formation in optically pure polylactides

of high molecular weight." Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials **37**: 219-225.

M., O. S., C. Kent, W. Charles, B. Robert and D. S. N. A. (2009). "Benefits of low kenaf loading in biobased composites of poly(L- lactide) and kenaf fiber." Journal of Applied Polymer Science **112**(3): 1294-1301.

Maiti, P. and C. Batt (2003). "Renewable plastics: synthesis and properties of PHB nanocomposites." Polymeric Materials Science and Engineering **88**: 58-59.

Manias, E. and L. A. Utracki (2014). Thermodynamics of polymer blends. Polymer Blends Handbook, Springer: 171-289.

MarketsandMarkets (2016). Bioplastics & Biopolymers Market by Type, Application, and by Region - Trends & Forecast to 2021: 203.

Mascia, L. (2012). Polymers in industry from A to Z: a concise encyclopedia, John Wiley & Sons.

Mavrič, A., A. Badasyan, G. Mali and M. Valant (2017). "Growth mechanism and structure of electrochemically synthesized dendritic polymethylsilane molecules." European Polymer Journal **90**: 162-170.

McLauchlin, A. R. and O. R. Ghita (2016). "Studies on the thermal and mechanical behavior of PLA-PET blends." Journal of Applied Polymer Science **133**(43): n/a-n/a.

Meaurio, E., N. Hernandez- Montero, E. Zuza and J. R. Sarasua (2014). "Miscible blends based on biodegradable polymers." Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces: 7-92.

Murariu, M., A. Doumbia, L. Bonnaud, A. L. Dechief, Y. Paint, M. Ferreira, C. Campagne, E. Devaux and P. Dubois (2011). "High-performance polylactide/ZnO nanocomposites designed for films and fibers with special end-use properties." Biomacromolecules **12**(5): 1762-1771.

Murariu, M., A. D. S. Ferreira, P. Degée, M. Alexandre and P. Dubois (2007). "Polylactide compositions. Part 1: Effect of filler content and size on mechanical properties of PLA/calcium sulfate composites." Polymer **48**(9): 2613-2618.

Murariu, M., A. D. S. Ferreira, M. Pluta, L. Bonnaud, M. Alexandre and P. Dubois (2008). "Polylactide (PLA)–CaSO₄ composites toughened with low molecular weight and polymeric ester-like plasticizers and related performances." European Polymer Journal **44**(11): 3842-3852.

Nishi, T. and T. Wang (1975). "Melting point depression and kinetic effects of cooling on crystallization in poly (vinylidene fluoride)-poly (methyl methacrylate) mixtures." Macromolecules **8**(6): 909-915.

Nishino, T., K. Hirao, M. Kotera, K. Nakamae and H. Inagaki (2003). "Kenaf reinforced biodegradable composite." Composites Science and Technology **63**(9): 1281-1286.

Nuzzo, A., S. Coiai, S. C. Carroccio, N. T. Dintcheva, C. Gambarotti and G. Filippone (2014). "Heat-Resistant Fully Bio-Based Nanocomposite Blends Based on Poly(lactic acid)." Macromolecular Materials and Engineering **299**(1): 31-40.

O'Reilly, J. M., H. E. Bair and F. E. Karasz (1982). "Thermodynamic properties of stereoregular poly (methyl methacrylate)." Macromolecules **15**(4): 1083-1088.

Oksman, K., M. Skrifvars and J. F. Selin (2003). "Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites." Composites Science and Technology **63**(9): 1317-1324.

Omonov, T. S., C. Harrats and G. Groeninckx (2005). "Co-continuous and encapsulated three phase morphologies in uncompatibilized and reactively compatibilized polyamide 6/polypropylene/polystyrene ternary blends using two reactive precursors." Polymer **46**(26): 12322-12336.

Ouchiar, S., G. Stoclet, C. Cabaret, E. Georges, A. Smith, C. Martias, A. Addad and V. Gloaguen (2015). "Comparison of the influence of talc and kaolinite as inorganic fillers on morphology, structure and thermomechanical properties of polylactide based composites." Applied Clay Science **116**: 231-240.

Patel, G. N. and R. D. Patel (1970). "Growth mechanism of polymer hedrites." European Polymer Journal **6**(5): 657-662.

Paul, M.-A., C. Delcourt, M. Alexandre, P. Degée, F. Monteverde and P. Dubois (2005). "Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation." Polymer Degradation and Stability **87**(3): 535-542.

Paydayesh, A., A. Arefazar and A. Jalaliarani (2016). "A morphological study on the migration and selective localization of graphene in the PLA/PMMA blends." Journal of Applied Polymer Science **133**(34).

Petinakis, E., L. Yu, G. Edward, K. Dean, H. Liu and A. D. Scully (2009). "Effect of matrix–particle interfacial adhesion on the mechanical properties of poly (lactic acid)/wood-flour micro-composites." Journal of Polymers and the Environment **17**(2): 83.

Pluta, M., A. Galeski, M. Alexandre, M. A. Paul and P. Dubois (2002). "Polylactide/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: structure and some physical properties." Journal of Applied Polymer Science **86**(6): 1497-1506.

Pötschke, P. and D. Paul (2003). "Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends." Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews **43**(1): 87-141.

Rasal, R. M., A. V. Janorkar and D. E. Hirt (2010). "Poly(lactic acid) modifications." Progress in Polymer Science **35**(3): 338-356.

Ravati, S. and B. D. Favis (2010). "Morphological states for a ternary polymer blend demonstrating complete wetting." Polymer **51**(20): 4547-4561.

- Ray, S. S., K. Yamada, M. Okamoto and K. Ueda (2003). "Control of biodegradability of polylactide via nanocomposite technology." Macromolecular Materials and Engineering **288**(3): 203-208.
- Rodriguez, E. J., B. Marcos and M. A. Huneault (2016). "Hydrolysis of polylactide in aqueous media." Journal of Applied Polymer Science **133**(44): n/a-n/a.
- Roovers, J. and P. M. Toporowski (1992). "Rheological study of miscible blends of 1,4-polybutadiene and 1,2-polybutadiene (63% 1,2)." Macromolecules **25**(3): 1096-1102.
- Rothon, R. (1999). Mineral fillers in thermoplastics: filler manufacture and characterisation. Mineral Fillers in Thermoplastics I, Springer: 67-107.
- RunMing, L., Y. Wei and Z. ChiXing (2007). "Phase inversion and viscoelastic properties of phase-separated polymer blends." Polymer Bulletin **59**(4): 545-554.
- Saeidlou, S., M. A. Huneault, H. Li and C. B. Park (2012). "Poly(lactic acid) crystallization." Progress in Polymer Science **37**(12): 1657-1677.
- Saeidlou, S., M. A. Huneault, H. Li, P. Sammut and C. B. Park (2012). "Evidence of a dual network/spherulitic crystalline morphology in PLA stereocomplexes." Polymer **53**(25): 5816-5824.
- Samuel, C., J.-M. Raquez and P. Dubois (2013). "PLLA/PMMA blends: a shear-induced miscibility with tunable morphologies and properties?" Polymer **54**(15): 3931-3939.
- Sarazin, P. and B. D. Favis (2003). "Morphology control in co-continuous poly (L-lactide)/polystyrene blends: a route towards highly structured and interconnected porosity in poly (L-lactide) materials." Biomacromolecules **4**(6): 1669-1679.
- Sarkhel, G., A. Banerjee and P. Bhattacharya (2006). "Rheological and Mechanical Properties of LDPE/HDPE Blends." Polymer-Plastics Technology and Engineering **45**(6): 713-718.
- Schnell, M., V. Ziegler and B. A. Wolf (2008). "Evolution of viscosities and morphology for the two-phase system polyethylene oxide/poly(dimethylsiloxane)." Rheologica Acta **47**(4): 469-476.
- Schué, F. (2000). "Introduction to ionomers A. Eisenberg and Joon-Seop Kim Wiley Interscience, New York, USA, 1998 pp 327, price£ 64.50 ISBN 0- 471- 24678- 6." Polymer International **49**(2): 235-235.
- Sharma, J. (2014). Characterization of Polymer Blends by X- Ray Scattering: SAXS and WAXS. Characterization of Polymer Blends. S. T. G. Jyotishkumar.
- Shen, L., J. Haufe and M. K. Patel (2009). "Product overview and market projection of emerging bio-based plastics PRO-BIP 2009." Report for European polysaccharide network of excellence (EPNOE) and European bioplastics **243**.

Sheth, M., R. A. Kumar, V. Davé, R. A. Gross and S. P. McCarthy (1997). "Biodegradable polymer blends of poly (lactic acid) and poly (ethylene glycol)." Journal of applied polymer science **66**(8): 1495-1505.

Shetter, J. A. (1963). "Effect of stereoregularity on the glass temperatures of a series of polyacrylates and polymethacrylates." Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters **1**(5): 209-213.

Shibata, M., Y. Inoue and M. Miyoshi (2006). "Mechanical properties, morphology, and crystallization behavior of blends of poly(l-lactide) with poly(butylene succinate-co-l-lactate) and poly(butylene succinate)." Polymer **47**(10): 3557-3564.

Shirahase, T., Y. Komatsu, Y. Tominaga, S. Asai and M. Sumita (2006). "Miscibility and hydrolytic degradation in alkaline solution of poly (L-lactide) and poly (methyl methacrylate) blends." Polymer **47**(13): 4839-4844.

Siengchin, S. (2014). "Reinforced Flax Mat/Modified Polylactide (PLA) Composites: Impact, Thermal, and Mechanical Properties." Mechanics of Composite Materials **50**(2): 257-266.

Simha, R. (1940). "The Influence of Brownian Movement on the Viscosity of Solutions." The Journal of physical chemistry **44**(1): 25-34.

Steinmann, S., W. Gronski and C. Friedrich (2001). "Cocontinuous polymer blends: influence of viscosity and elasticity ratios of the constituent polymers on phase inversion." Polymer **42**(15): 6619-6629.

Steinmann, S., W. Gronski and C. Friedrich (2002). "Quantitative rheological evaluation of phase inversion in two-phase polymer blends with cocontinuous morphology." Rheologica acta **41**(1-2): 77-86.

Sundararaj, U. and C. W. Macosko (1995). "Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization." Macromolecules **28**(8): 2647-2657.

Taylor, G. I. (1932). "The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid." Proceedings of the Royal Society of London. Series A **138**(834): 41-48.

Taylor, G. I. (1934). "The formation of emulsions in definable fields of flow." Proc. R. Soc. Lond. A **146**(858): 501-523.

Thurber, C. M., Y. Xu, J. C. Myers, T. P. Lodge and C. W. Macosko (2015). "Accelerating Reactive Compatibilization of PE/PLA Blends by an Interfacially Localized Catalyst." ACS Macro Letters **4**(1): 30-33.

Tokita, N. (1977). "Analysis of morphology formation in elastomer blends." Rubber chemistry and technology **50**(2): 292-300.

Trotignon, J., J. Verdu, A. Dobraczynski and M. Piperaud (1996). "Précis de matières plastiques." Nathan, Paris: 73-75.

- Tsagaropoulos, G. and A. Eisenberg (1995). "Dynamic mechanical study of the factors affecting the two glass transition behavior of filled polymers. Similarities and differences with random ionomers." Macromolecules **28**(18): 6067-6077.
- Tsuji, H., F. Horii, M. Nakagawa, Y. Ikada, H. Odani and R. Kitamaru (1992). "Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactic acid)s. 7. Phase structure of the stereocomplex crystallized from a dilute acetonitrile solution as studied by high-resolution solid-state carbon-13 NMR spectroscopy." Macromolecules **25**(16): 4114-4118.
- Tsuji, H. and Y. Ikada (1995). "Properties and morphologies of poly(l-lactide): 1. Annealing condition effects on properties and morphologies of poly(l-lactide)." Polymer **36**(14): 2709-2716.
- Tsuji, H. and Y. Ikada (1996). "Blends of isotactic and atactic poly(lactide)s: 2. Molecular-weight effects of atactic component on crystallization and morphology of equimolar blends from the melt." Polymer **37**(4): 595-602.
- Tsuji, H. and Y. Ikada (1998). "Properties and morphology of poly (L- lactide). II. Hydrolysis in alkaline solution." Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **36**(1): 59-66.
- Urayama, H., C. Ma and Y. Kimura (2003). "Mechanical and Thermal Properties of Poly (L-lactide) Incorporating Various Inorganic Fillers with Particle and Whisker Shapes." Macromolecular materials and engineering **288**(7): 562-568.
- Vadas, D., D. Kmetykó, G. Marosi and K. Bocz (2018). "Application of Melt-Blown Poly(lactic acid) Fibres in Self-Reinforced Composites." Polymers **10**(7): 766.
- van de Witte, P., P. J. Dijkstra, J. W. A. van den Berg and J. Feijen (1996). "Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation." Journal of Membrane Science **117**(1): 1-31.
- Vink, E. T. H., K. R. Rábago, D. A. Glassner and P. R. Gruber (2003). "Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production." Polymer Degradation and Stability **80**(3): 403-419.
- Walsh, D., W. Graessley, S. Datta, D. Lohse and L. Fetters (1992). "Equations of state and predictions of miscibility for hydrocarbon polymers." Macromolecules **25**(20): 5236-5240.
- Wan, Y., Y. Wang, X. Xu and Q. Li (2001). "In vitro degradation behavior of carbon fiber-reinforced PLA composites and influence of interfacial adhesion strength." Journal of applied polymer science **82**(1): 150-158.
- Wildes, G., H. Keskkula and D. Paul (1999). "Morphology of PC/SAN blends: Effect of reactive compatibilization, SAN concentration, processing, and viscosity ratio." Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **37**(1): 71-82.
- Willemse, R., A. P. De Boer, J. Van Dam and A. Gotsis (1998). "Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model." Polymer **39**(24): 5879-5887.

Williams, C. K. and M. A. Hillmyer (2008). "Polymers from Renewable Resources: A Perspective for a Special Issue of Polymer Reviews." Polymer Reviews **48**(1): 1-10.

Wool, R. P. (1995). Polymer interfaces: structure and strength, Hanser.

Wu, D., Q. Lv, S. Feng, J. Chen, Y. Chen, Y. Qiu and X. Yao (2015). "Polylactide composite foams containing carbon nanotubes and carbon black: Synergistic effect of filler on electrical conductivity." Carbon **95**: 380-387.

Wu, K.-J., C.-S. Wu and J.-S. Chang (2007). "Biodegradability and mechanical properties of polycaprolactone composites encapsulating phosphate-solubilizing bacterium *Bacillus* sp. PG01." Process Biochemistry **42**(4): 669-675.

Wu, S. (1987). "Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects." Polymer Engineering & Science **27**(5): 335-343.

Wu, T.-M. and C.-Y. Wu (2006). "Biodegradable poly (lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization." Polymer Degradation and Stability **91**(9): 2198-2204.

Xanthos, M. (2010). Functional fillers for plastics, John Wiley & Sons.

Yang, J.-M., H.-L. Chen, J.-W. You and J. C. Hwang (1997). "Miscibility and Crystallization of Poly (L-lactide)/Poly (ethylene glycol) and Poly (L-lactide)/Poly (ϵ -caprolactone) Blends." Polymer journal **29**(8): 657-662.

Yang, J., C. Wang, K. Shao, G. Ding, Y. Tao and J. Zhu (2015). "Morphologies, mechanical properties and thermal stability of poly(lactic acid) toughened by precipitated barium sulfate." Russian Journal of Physical Chemistry A **89**(11): 2092-2096.

Zhang, G., J. Zhang, S. Wang and D. Shen (2003). "Miscibility and phase structure of binary blends of polylactide and poly (methyl methacrylate)." Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **41**(1): 23-30.

Zhang, S. M., J. Liu, W. Zhou, L. Cheng and X. D. Guo (2005). "Interfacial fabrication and property of hydroxyapatite/polylactide resorbable bone fixation composites." Current Applied Physics **5**(5): 516-518.

Zhong, W., J. Ge, Z. Gu, W. Li, X. Chen, Y. Zang and Y. Yang (1999). "Study on biodegradable polymer materials based on poly (lactic acid). I. Chain extending of low molecular weight poly (lactic acid) with methylenediphenyl diisocyanate." Journal of Applied Polymer Science **74**(10): 2546-2551.

Zhou, Q. and M. Xanthos (2008). "Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides." Polymer degradation and stability **93**(8): 1450-1459.

Zhu, J., P. Start, K. A. Mauritz and C. A. Wilkie (2002). "Thermal stability and flame retardancy of poly (methyl methacrylate)-clay nanocomposites." Polymer Degradation and Stability **77**(2): 253-258.